



# Étude théorique des résonances plasmon de nanostructures métalliques et leur inscription lithographique par Microscopie à Force Atomique

Saïd Bakhti

## ► To cite this version:

Saïd Bakhti. Étude théorique des résonances plasmon de nanostructures métalliques et leur inscription lithographique par Microscopie à Force Atomique. Optique / photonique. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2014. Français. NNT : 2014STET4022 . tel-01314138

**HAL Id: tel-01314138**

**<https://theses.hal.science/tel-01314138>**

Submitted on 10 May 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE

PRESENTÉE À

L'UNIVERSITÉ JEAN MONNET DE SAINT-ETIENNE

Par Saïd BAKHTI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

SPECIALITÉ : OPTIQUE, PHOTONIQUE

## Étude théorique des résonances plasmon de nanostructures métalliques et leur inscription lithographique par Microscopie à Force Atomique

Soutenue le 8 décembre 2014 devant le jury composé de :

Nicolas BONOD  
Gregory WURTZ  
Javier GARCÍA DE ABAJO  
Jean LERMÉ  
Nathalie DESTOUCHES  
Christophe HUBERT  
Alexandre TISHCHENKO

Chargé de recherche, Université Aix-Marseille  
Senior lecturer, King's College of London  
Professeur, ICFO  
Directeur de recherche, Université Lyon 1  
Professeur, Université Jean Monnet  
Maître de Conférences, Université Jean Monnet  
Professeur, Université Jean Monnet

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directrice de thèse  
Co-encadrant  
Co-encadrant



# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE 1 : PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES METALLIQUES .....</b>	<b>11</b>
I.    INTRODUCTION.....	11
II.   PERMITTIVITE DIELECTRIQUE DES NANOPARTICULES DE METAUX NOBLES .....	11
II.1. <i>Théorie de Drude-Sommerfeld pour les métaux</i> .....	11
II.2. <i>Contribution des transitions interbandes</i> .....	13
II.3. <i>Effets de confinement dans le cas de nanoparticules</i> .....	16
III.  MODELISATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES NANOSTRUCTURES .....	16
III.1. <i>Aperçu de quelques méthodes numériques</i> .....	17
III.1.a)    Différences finies dans le domaine temporel (FDTD).....	17
III.1.b)    Méthode des éléments finis (FEM) .....	19
III.1.c)    Approximation des dipôles discrets (DDA) .....	20
III.2. <i>Méthode de la matrice de transition (T-Matrix)</i> .....	21
III.2.a)    Formalisation du problème de diffusion élastique .....	22
III.2.b)    Représentation des champs en coordonnées sphériques.....	23
III.2.c)    Equation et matrice de transition d'une particule .....	25
III.2.d)    Sections efficaces optiques .....	27
III.2.e)    Particules multiples .....	29
III.2.f)    Prise en compte d'un substrat.....	33
IV.   RESONANCES PLASMON DE SURFACE LOCALISEES .....	34
IV.1. <i>Principe physique</i> .....	34
IV.1. <i>Influence de divers paramètres</i> .....	35
IV.1.a)    Nature du matériau.....	35
IV.1.b)    Géométrie des particules .....	36
IV.1.c)    Milieu environnant.....	37
IV.1.d)    Couplage inter-particules .....	38
IV.1.e)    Effet d'un substrat.....	39
V.    CONCLUSION.....	40
<b>CHAPITRE 2 : ETUDE THEORIQUE ET NUMERIQUE DES MODES DE RESONANCE ET DES EFFETS DE COUPLAGE ENTRE PARTICULES METALLIQUES .....</b>	<b>42</b>
I.    INTRODUCTION.....	42
II.   ANALYSE DES RESONANCES PLASMON D'UNE PARTICULE UNIQUE .....	43
II.1. <i>Méthode d'extraction des paramètres de résonance</i> .....	44
II.2. <i>Approche phénoménologique</i> .....	47
II.3. <i>Cas des particules sphériques</i> .....	48
II.4. <i>Cas de particules sphéroïdales</i> .....	50
III.  ETUDE DES EFFETS DE COUPLAGE ENTRE PARTICULES .....	54
III.1. <i>Généralisation de la méthode d'extraction</i> .....	55
III.2. <i>Description phénoménologique du couplage entre modes de résonance</i> .....	58
III.3. <i>Etude des modes hybrides dans des dimères</i> .....	60
III.4. <i>Application aux résonances dans les quadrimères</i> .....	64
IV.   CONCLUSION.....	67
<b>CHAPITRE 3 : ÉTUDE DES MODES DE RESONANCE DE RESEAUX DE PARTICULES METALLIQUES ET OPTIMISATION DES METHODES DE CALCUL DANS LE CAS DE SYSTEMES PERIODIQUES .....</b>	<b>70</b>

I.	INTRODUCTION.....	70
II.	MODES DE RESONANCE DANS DES RESEAUX DE PARTICULES .....	71
II.1.	<i>Modes hybrides de lignes de particules .....</i>	72
II.2.	<i>Résonances dans des réseaux à deux dimensions .....</i>	74
III.	OPTIMISATION DES METHODES DE CALCUL POUR DES RESEAUX PERIODIQUES DE PARTICULES.....	78
III.1.	<i>Méthodes générales de résolution des équations d'interaction.....</i>	79
III.2.	<i>Utilisation de la transformée de Fourier pour des réseaux périodiques de particules.....</i>	80
III.2.a)	Cas de réseaux à une dimension .....	81
III.2.b)	Généralisation à des réseaux à deux (et trois) dimensions .....	83
IV.	CONCLUSION.....	84
<b>CHAPITRE 4 : INSCRIPTION ELECTRIQUE DE NANOSTRUCTURES METALLIQUES PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE.....</b>		<b>86</b>
I.	INTRODUCTION.....	86
II.	PRINCIPALES METHODES DE LITHOGRAPHIE.....	87
II.1.	<i>Lithographie par dépôt de nano-sphères.....</i>	87
II.2.	<i>Lithographie électronique.....</i>	88
II.3.	<i>Lithographies basées sur l'utilisation de pointes à champ proche .....</i>	88
II.3.a)	Nano-lithographie « Dip-pen » .....	89
II.3.b)	Inscription par réduction électrochimique .....	89
II.3.c)	Vers la commutation résistive .....	90
III.	PREPARATION DES ECHANTILLONS ET MONTAGE EXPERIMENTAL .....	92
III.1.	<i>Elaboration des couches minces de silice méso-poreuse.....</i>	92
III.2.	<i>Le Microscope à Force Atomique.....</i>	94
IV.	INSCRIPTION ET COMMUTATION REVERSIBLE DE NANOSTRUCTURES D'ARGENT.....	96
IV.1.	<i>Formation de nanostructures sur la surface supérieure de la couche de silice .....</i>	97
IV.2.	<i>Formation de nanostructures à l'interface couche-substrat .....</i>	100
IV.3.	<i>Commutation réversible .....</i>	101
IV.4.	<i>Mise en évidence de la croissance de filaments conducteurs sur l'épaisseur du film de silice .....</i>	104
IV.5.	<i>Vers l'inscription de nanostructures d'or .....</i>	106
V.	CREATION DE FILAMENTS D'OR A L'APEX DE POINTES AFM .....	107
V.1.	<i>Mise en évidence in situ et mécanisme de croissance des filaments.....</i>	109
V.2.	<i>Caractérisation des filaments.....</i>	111
V.3.	<i>Applications potentielles .....</i>	111
VI.	CONCLUSION.....	113
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>114</b>
<b>ANNEXE : OPERATEUR DES DIFFERENCES DIVISEES DE NEWTON .....</b>		<b>118</b>
<b>RÉFÉRENCES.....</b>		<b>120</b>

## Remerciements

Le présent manuscrit résume les travaux de recherche menés durant trois années au sein du laboratoire Hubert Curien de Saint-Etienne. Trois années qui m'ont non seulement permis de me former au monde passionnant de la recherche scientifique mais également de partager une expérience humaine tout aussi importante (pour ne pas dire indispensable) avec les différents personnels du laboratoire, les collègues et amis sans qui cette expérience aurait cruellement manqué de saveur. Avant d'exposer les résultats purement scientifiques obtenus durant ces années de thèse, je souhaiterais ainsi remercier dans les lignes qui suivent les personnes qui ont contribué d'une façon ou d'une autre au bon déroulement de mon doctorat.

Je remercie donc tout d'abord la région Rhône-Alpes pour le financement de ma thèse, ainsi que Florent Pigeon pour son accueil au sein du laboratoire Hubert Curien dont il est le directeur. Un grand merci également aux membres « extérieurs » de mon jury de soutenance qui ont analysé mon travail : Nicolas Bonod et Gregory Wurtz pour avoir rapporté avec la plus grande attention mon manuscrit de thèse, Javier Garcia de Abajo pour m'avoir fait l'honneur de sa présence en tant que Président du jury, et enfin Jean Lermé pour avoir examiné de façon détaillée mon travail et discuté de manière tout à fait pertinente et constructive certains des résultats et notions physiques détaillés dans ce manuscrit.

L'ensemble du travail effectué durant ces années n'aurait bien sûr pas pu être mené à bien sans le soutien, l'aide et l'assistance de mes encadrants. Merci donc à Alexandre Tishchenko pour son support théorique indéniable et sa vision relativement originale (tout en étant pertinente) des résonances plasmon. Cette vision est à l'origine d'une grande partie des résultats théoriques obtenus durant ma thèse et confère à ce manuscrit une grande partie de sa substance. Merci également à Christophe Hubert pour son support expérimental, pour son optimisme qui m'a permis de garder espoir même lorsque rien ne fonctionnait correctement, mais également pour les virées sportives régulières dans les hauteurs de Saint-Etienne qui ont contribué à leur façon à l'avancement de mes travaux. Un grand merci à Nathalie Destouches pour avoir dirigé (et bien souvent redirigé) mes travaux tant théoriques qu'expérimentaux, et qui a su par sa rigueur faire naître en moi les qualités d'un chercheur. J'ai également pu énormément progresser à ses côtés sur la qualité de mes communications scientifiques (tant écrites qu'orales). Nathalie, j'espère également pouvoir collaborer encore longtemps avec toi.

Même s'ils n'ont pas directement participé à l'encadrement de ma thèse, je souhaite tout particulièrement remercier Stéphanie Reynaud et Francis Vocanson sans qui l'avancée des travaux expérimentaux aurait été sérieusement compromise. Merci donc à Stéphanie pour m'avoir initié aux subtilités de la Microscopie à Force Atomique ainsi que pour les très nombreuses séances MEB à la recherche des filaments perdus, et à Francis pour avoir si gentiment participé à la préparation des échantillons sur lesquels j'ai travaillé.

Un grand merci également aux personnes extérieures au laboratoire et avec qui j'ai pu collaborer durant ces années : Thierry Epicier pour son enthousiasme et sa grande expertise

concernant la microscopie électronique, et Vladimir Schmidt pour m'avoir éclairé sur de nombreux points théoriques délicats.

Au-delà de l'encadrement purement scientifique, je souhaite remercier l'équipe administrative du laboratoire Hubert Curien qui a permis de minimiser les tracasseries administratives durant ces années. Merci donc à Patricia, Julie, Patrick, Anne-Laure, Philippe, Véronique, Juliette et Sadouda pour votre écoute et votre réactivité.

Je tiens à remercier les collègues avec qui j'ai pu discuter dans les couloirs du laboratoire et qui ont contribué à une meilleure ouverture d'esprit (tant au niveau professionnel que personnel) durant ces années : Emilie (qui m'a notamment aidé à rédiger mon premier article), Nicolas, Yves, Colette, Isabelle, Jean-Yves, Antony, Baptiste, Aziz, Youcef ainsi que tous les autres que je n'oublie pas pour autant et qui se sauront se reconnaître.

Avant de clore ces quelques lignes de remerciement, je tiens à remercier tout particulièrement les collègues doctorants avec qui j'ai pu partager des moments privilégiés autour de quelques verres (et c'est peu dire !) et au cours de soirées mémorables. Merci donc à Florent, Valentin, Jean, Xavier, Fanny et tous les autres pour votre sympathie.

Enfin, je conclus ces quelques mots en adressant mes remerciements à ma famille qui m'aura soutenu durant ces années. Merci également à toi Adèle pour avoir supporté ces (longues) années de thèse.

## Introduction générale

Depuis que les moyens techniques développés par l'Homme permettent l'observation et la manipulation de la matière à des échelles en deçà de ce qui est visible à l'œil nu, un intérêt croissant se porte sur les nanotechnologies, c'est-à-dire sur l'étude et la manipulation de la matière à des dimensions nanométriques. Cet intérêt est porté tant par un effort de miniaturisation de composants existant déjà à l'échelle macroscopique que par le développement de technologies nouvelles visant à contrôler les propriétés de la matière en la modifiant à l'échelle atomique ou moléculaire. Il apparaît dans ce contexte qu'un matériau donné présente, lorsque ses dimensions sont de l'ordre du nanomètre, des propriétés physiques exacerbées ou même différentes par rapport à un même matériau de dimensions plus élevées. Ainsi, les dimensions réduites d'un matériau induisent une interaction beaucoup plus efficace avec son milieu environnant grâce à une surface spécifique accrue. Dans certains cas, les dimensions nanométriques d'un matériau font apparaître des propriétés physiques nouvelles, qui se trouvent être inexistantes ou inobservables à l'échelle macroscopique. Certains métaux font partie de cette dernière classe de matériaux. Un métal, qui diffère d'un matériau isolant par la présence d'électrons libres dans sa constitution fondamentale, est principalement caractérisé à l'échelle macroscopique par une grande conductivité électrique. Lorsque certains métaux se trouvent sous forme de nanoparticules, ces mêmes électrons libres responsables de la conductivité électrique peuvent réagir à la lumière pour donner lieu à ce que nous appelons des résonances plasmon de surface localisées. Ces résonances, qui résultent d'une excitation collective de l'ensemble des électrons libres du métal par une onde électromagnétique, ont pour conséquences une forte exaltation locale du champ électromagnétique ainsi que l'apparition d'une bande de résonance marquée dans le spectre d'extinction des nanoparticules. Les longueurs d'onde auxquelles apparaissent les résonances plasmon dépendent fortement de la forme, de la taille ainsi que des propriétés optiques du milieu environnant les nanoparticules. De plus, dans le cas de métaux nobles comme l'or ou l'argent, les résonances se trouvent être dans le spectre visible de la lumière ce qui confère à des matériaux en contenant des teintes colorées caractéristiques. Il est avéré que ces propriétés ont été exploitées (évidemment sans connaissance de cause) dès l'antiquité et jusqu'au Moyen-Age dans la teinte de céramiques [1] et de vitraux [2]. Les teintes remarquables dues aux nanoparticules métalliques ont motivé au début du XX<sup>ème</sup> siècle le développement par Gustav Mie d'une approche analytique, basée sur la toute jeune théorie électromagnétique de la lumière, afin d'expliquer l'apparition de ces teintes dans des solutions colloïdales de telles particules. Ces travaux permettant de prédire les propriétés diffusantes de particules sphériques ont retrouvé un regain d'intérêt avec l'émergence des nanotechnologies et la maîtrise des procédés de fabrication des nanoparticules. Dès lors, les propriétés optiques des nanostructures n'ont cessé d'être étudiées et appliquées à la création de composants optiques innovants.

Au sein du laboratoire Hubert Curien, dans lequel s'est déroulé le travail de thèse décrit dans ce manuscrit, une thématique de recherche est formée autour des propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Plus précisément, l'axe principal de recherche est centré sur



l'étude de l'interaction de couches minces d'oxydes métalliques contenant des nanoparticules métalliques avec la lumière. Les premières études ont porté sur la caractérisation et l'optimisation du caractère photochromique de ces matériaux qui apparaît comme un changement de couleur réversible sous l'effet de radiations lumineuses, dû à des changements de morphologie des nanoparticules métalliques. Lorsque la matrice hôte des nanoparticules métalliques se trouve être un oxyde métallique semi-conducteur comme le dioxyde de titane, l'effet photochromique apparaît être réversible. Ainsi en partant d'une couche mince de  $\text{TiO}_2$  imprégnée de sels d'argent et originellement transparente, une illumination de cette couche par une radiation d'énergie supérieure au band gap du semi-conducteur (dans l'ultraviolet) crée des excitons dont les charges négatives réagissent avec les ions métalliques pour former des nanoparticules, colorant ainsi la couche. Une illumination consécutive de la couche aux longueurs d'onde de résonance des nanoparticules d'argent (dans le spectre visible) génère au niveau de ces dernières la formation d'« électrons chauds » résultant de l'excitation résonante du nuage électronique de la particule qui peuvent être captés par la matrice hôte. Ce processus résulte en une ré-oxydation de la particule métallique et ainsi en une décoloration de la couche. L'effet photochromique a pu être démontré dans des couches minces de  $\text{TiO}_2$  mésoporeuses préparées par voie sol-gel, contenant des sels d'argent et illuminées par des lasers continus [3], [4]. Le caractère réversible du photochromisme est observé à de faibles intensités d'illumination [5] alors que de plus grandes intensités induisent un marquage permanent de la couche [6]. Récemment et de façon tout à fait intéressante, un effet d'auto-organisation permanente des nanoparticules d'argent au sein de la couche de titane a été mis en évidence lors d'irradiations sous faisceau focalisé [7]. Les particules se présentent alors sous forme d'un réseau à deux dimensions, induisant des effets dichroïques dans l'apparence colorée des couches.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit s'inscrit donc dans la dynamique de recherche du groupe "Micro et Nano-structuration" du laboratoire Hubert Curien. Plus particulièrement, les études réalisées se trouvent être à cheval entre deux projets de recherche financés par l'Agence Nationale de la Recherche. Un premier projet, UPCOLOR (2011-2013), avait pour objectif principal la réalisation de motifs colorés dans des couches minces d'oxydes métalliques contenant des particules d'argent. L'une des tâches de ce projet visait à développer une technique d'inscription de nanoparticules métalliques non pas au travers d'une irradiation laser mais par l'utilisation d'un Microscope à Force Atomique (AFM). Cette technique permettant d'inscrire individuellement des nanoparticules métalliques avec une précision nanométrique, un contrôle de la taille, de la forme ainsi que de l'arrangement spatial des nanostructures permettrait à terme de produire des motifs colorés résultant des résonances plasmon des nanostructures. Les travaux relatifs à ce projet seront détaillés dans le quatrième chapitre de ce manuscrit. Dans la continuité logique de ce projet, le projet PHOTOFLEX quant à lui propose de multiples objectifs : le transfert des matériaux sur des supports souples tels que le plastique ou le papier en utilisant plusieurs méthodes de dépôt de couches minces, la mise en œuvre et l'étude des phénomènes physiques liés au phénomène photochromique et enfin une caractérisation colorimétrique des effets visuels obtenus. Dans ce projet, une partie des travaux vise à modéliser les interactions de la lumière avec les nanostructures métalliques afin d'interpréter les effets optiques obtenus expérimentalement. Ainsi, l'objectif de cette tâche consiste à développer des codes de simulation électromagnétique pour le calcul

rigoureux et rapide du champ diffracté par un ensemble de nanoparticules métalliques contenu dans une couche mince d'oxyde métallique. Le principal défi de cette partie consiste à développer des modèles théoriques permettant de prendre en compte la présence d'interfaces planes à proximité des nanoparticules. L'implémentation de méthodes de calculs permettant de simuler des structures de complexité croissante ainsi que l'interprétation des phénomènes résonants s'y déroulant doivent être mis en œuvre. L'évolution logique des travaux consiste alors à considérer tout d'abord des particules uniques, leur couplage et enfin l'influence d'interfaces planes dans leurs propriétés diffusantes et résonantes. L'ensemble des travaux relatifs à ce projet, qui constitue la majeure partie du travail de thèse, sera détaillé dans les trois premiers chapitres de ce manuscrit.

Ce manuscrit qui présente une forte composante théorique (trois chapitres sur quatre y seront consacrés), sera articulé de la manière suivante.

Un premier chapitre proposera une introduction aux propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Ainsi à un niveau microscopique, nous verrons que l'étude des interactions d'une onde électromagnétique avec les électrons d'un métal permet de modéliser la perturbation induite par le métal (quantifiée par sa permittivité diélectrique) sur la propagation de cette onde. Nous décrirons ensuite les principales méthodes théoriques permettant de prévoir les propriétés diffusantes des nanoparticules métalliques, avec un focus sur la méthode T-Matrix qui sera utilisée par la suite. Enfin, nous verrons que le phénomène de diffusion pourra se trouver exalté par une excitation résonante de la structure électronique, provoquant ainsi l'apparition de résonances plasmon sensibles à divers paramètres géométriques et environnementaux.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description d'une méthode numérique permettant de caractériser les résonances plasmon de nanoparticules métalliques. Cette méthode est basée sur une représentation analytique de la réponse spectrale des nanoparticules sous forme d'une fonction singulière de la pulsation. Cette fonction singulière est caractérisée par une amplitude et une pulsation propre complexe donnant la position et la largeur spectrale de la résonance correspondante. Un algorithme efficace sera alors proposé afin d'extraire ces paramètres en discrétisant la réponse spectrale de la particule, dans le but d'en étudier les propriétés résonantes. Cette méthode sera tout d'abord appliquée pour l'étude des différents modes de résonance de nanoparticules uniques de géométries sphérique et sphéroïdale. Dans un second temps, nous aborderons le cas plus général de particules en interaction afin d'étudier les effets d'un couplage fort entre elles. Ces phénomènes de couplage seront alors étudiés dans des dimères, menant à l'identification et à la caractérisation des différents modes hybrides y apparaissant. Notre méthode sera également appliquée à un système plus complexe constitué de dimères couplés présentant des résonances de type Fano dans leur spectre d'extinction.

Le troisième chapitre de ce manuscrit posera les bases d'études et de développements théoriques permettant d'appréhender des systèmes plus complexes de nanoparticules métalliques. Dans un premier temps, nous mettrons en évidence les différents modes de résonance apparaissant dans des réseaux finis de particules à une et deux dimensions. Dans un second temps, les aspects calculatoires intervenant dans la résolution du problème de diffusion seront considérés, et nous introduirons une méthode de résolution rapide dans le cas particulier d'arrangements périodiques des nanoparticules. L'approche qui sera utilisée est

basée sur une utilisation de la transformée de Fourier rapide dans la résolution du système linéaire. Son implémentation permet de réduire la complexité de calcul à une dépendance linéaire par rapport au nombre de particules composant le système simulé, contre une dépendance quadratique dans le cas d'une résolution classique.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre, purement expérimental, de ce manuscrit sera consacré à l'inscription de nanostructures métalliques par Microscopie à Force Atomique. Après une brève introduction des principales techniques de lithographie utilisées à l'heure actuelle pour l'inscription de nanostructures métalliques, nous aborderons la méthode d'inscription qui a été utilisée et développée durant les travaux de thèse. Cette méthode consiste à inscrire des nanostructures métalliques sur la surface d'une couche mince de silice méso-poreuse imprégnée de sels métalliques par application d'une différence de potentiel entre une pointe AFM conductrice et un substrat conducteur. La différence de potentiel induit une réduction des ions métalliques, menant à la formation de nanoparticules métalliques localement sous la pointe AFM.

# Chapitre 1 : Propriétés optiques des nanoparticules métalliques

## *I. Introduction*

Ce chapitre propose une introduction aux propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Ce sujet est relativement général et englobe diverses notions physiques imbriquées relatives à l'interaction de la lumière avec des structures métalliques de taille nanométrique. La progression logique de ce chapitre introductif est basée sur une description des principales notions permettant une compréhension à la fois du phénomène de résonance plasmon dont sont le siège les nanoparticules métalliques, mais également des approches théoriques permettant de les modéliser. Ainsi à un niveau microscopique, l'étude des interactions d'une onde électromagnétique avec les électrons d'un métal permet de modéliser la perturbation induite par le métal (quantifiée par sa permittivité diélectrique) sur la propagation de cette onde. En considérant une nanoparticule dans son ensemble, elle sera à l'origine d'un phénomène de diffusion lorsqu'elle interagira avec une onde électromagnétique. Enfin, dans le cas d'une nanoparticule métallique, le phénomène de diffusion pourra se trouver exalté par une excitation résonante de sa structure électronique, provoquant ainsi l'apparition de résonances plasmons sensibles à divers paramètres géométriques et environnementaux.

## *II. Permittivité diélectrique des nanoparticules de métaux nobles*

La réponse des matériaux non-magnétiques vis-à-vis de la lumière, ou plus généralement vis-à-vis d'une onde électromagnétique, est étroitement liée aux interactions du champ électrique de cette onde avec les électrons du matériau considéré. La propagation d'une onde dans ce milieu se trouve alors affectée par ces interactions, avec dans le cas général une modification de sa vitesse de propagation (correspondant au phénomène de réfraction) et d'une atténuation progressive de son amplitude (phénomène d'absorption). La permittivité diélectrique d'un milieu est la grandeur physique qui rend compte de la réponse linéaire d'un milieu dans les équations de propagation des ondes électromagnétiques. Nous nous proposons dans cette partie d'établir une expression analytique de la permittivité diélectrique des métaux, qui nous servira par la suite pour la mise en évidence des effets de résonance dans la réponse optique des nanoparticules métalliques.

### *II.1. Théorie de Drude-Sommerfeld pour les métaux*

Ce modèle, introduit par Drude en 1900, est basé sur une adaptation de la théorie cinétique des gaz d'électrons libres des métaux [8], [9]. Cette approche repose sur une représentation classique de la structure électronique des métaux. Ainsi, un atome isolé présente un noyau chargé positivement entouré d'électrons « de cœur » puis d'un ou plusieurs électrons de valence. Dans le cas des métaux, cette structuration atomique est conservée à l'exception des électrons de valence qui se retrouvent délocalisés et libres de se déplacer dans le réseau cristallin. Ces derniers, alors appelés électrons de conduction, forment un gaz (ou une mer)

d'électrons libres chargé négativement. Les noyaux atomiques entourés des électrons de cœur forment une structure cristalline fixe chargée positivement.

Le modèle de Drude est basé sur certaines hypothèses relatives au mouvement de ces électrons libres. Ainsi les interactions électron-électron sont négligées et le mouvement des électrons est seulement perturbé par des collisions avec le réseau cristallin. Le temps de relaxation  $\tau$  d'un électron est alors défini comme étant le temps moyen entre deux collisions successives. Cette quantité, indépendante de la vitesse et de la position de l'électron considéré, peut être reliée à la notion de libre parcours moyen. Enfin, la trajectoire d'un électron de masse  $m_e$  en présence d'un champ électromagnétique est décrite par la relation fondamentale de la dynamique.

Ce modèle d'électron libre a été combiné par Sommerfeld et Bethe en 1933 à la statistique (quantique) de Fermi-Dirac [10], qui décrit la distribution des fermions sur les états d'énergie du système en prenant en compte le principe d'exclusion de Pauli. Cette contribution au modèle de l'électron libre permet de fixer la vitesse de Fermi  $v_F$  (la vitesse des électrons à l'énergie de Fermi  $E_F$  qui est l'énergie du plus haut niveau occupé à la température  $T = 0K$ ) comme mesure typique de la vitesse électronique dans un métal. Ainsi, le libre parcours moyen  $l$  d'un électron pourra être défini en fonction du temps de relaxation et de la vitesse de Fermi :

$$l = \tau.v_F \quad (1.1)$$

En présence d'une onde électromagnétique, le gaz d'électrons libres interagit avec le champ électrique de cette onde et la trajectoire de ces électrons est déterminée par la relation fondamentale de la dynamique. Les différentes forces appliquées à ces électrons seront d'une part la force produite par le champ électrique et d'autre part une force d'amortissement due aux collisions avec le réseau ionique. L'évolution temporelle de la position  $\mathbf{r}$  des électrons est alors exprimée par la relation différentielle :

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m_e \Gamma_0 \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -e\mathbf{E}_0 e^{-j\omega t} \quad (1.2)$$

avec  $\Gamma_0 = \tau^{-1}$  la constante de relaxation des électrons du métal,  $e$  la charge élémentaire,  $\mathbf{E}_0$  l'amplitude du champ électrique et  $\omega$  la pulsation de l'onde électromagnétique. En supposant un mouvement des électrons de la forme  $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 e^{-j\omega t}$ , la résolution de l'équation (1.2) donne :

$$\mathbf{r}_0 = \frac{e}{m_e(\omega^2 + j\omega\Gamma_0)} \mathbf{E}_0 \quad (1.3)$$

La position des électrons ainsi déterminée permet de remonter au moment dipolaire induit  $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}_0$  ainsi qu'à la polarisation  $\mathbf{P}$  du milieu. Cette dernière, qui représente le moment dipolaire électrique moyen par unité de volume induit par le champ électrique, s'écrit comme une fonction linéaire de ce dernier :  $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} = n\mathbf{p}$  avec  $n$  la densité volumique d'électrons,  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $\chi = \varepsilon - 1$  la susceptibilité diélectrique du milieu et  $\varepsilon$  sa permittivité relative.

Finalement, en considérant l'ensemble des hypothèses du modèle de Drude-Sommerfeld, la susceptibilité diélectrique d'un métal décrivant son interaction avec une onde électromagnétique s'écrit en fonction de la pulsation de cette onde :

$$\chi^{DS}(\omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega\Gamma_0} \quad (1.4)$$

avec  $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}}$  la pulsation plasma du métal. Si l'on néglige la constante de relaxation dans l'expression de la susceptibilité diélectrique, sa partie réelle fait apparaître la pulsation plasma comme une frontière dans la réponse fréquentielle des métaux. Ainsi, pour des pulsations  $\omega < \omega_p$ , aucune propagation d'une onde électromagnétique n'est possible dans le métal et celle-ci est totalement réfléchie. Au contraire dans le cas  $\omega > \omega_p$ , l'onde peut se propager dans le métal.

Nous avons considéré l'ensemble des hypothèses du modèle des électrons libres dans les métaux, et établi suivant ce modèle une expression pour la permittivité diélectrique permettant de décrire l'interaction de ce type de matériau avec une onde électromagnétique. L'objet du prochain paragraphe est de décrire comment ce modèle peut être adapté à une approche plus réaliste de la structure électronique des métaux.

## ***II.2. Contribution des transitions interbandes***

Une considération plus rigoureuse de la structure électronique des matériaux est apportée par la théorie quantique des bandes [11] qui consiste à représenter les niveaux d'énergie possibles de l'ensemble des électrons dans un solide. Ce modèle est schématisé par la Figure 1-1a. Les électrons d'un atome isolé ne peuvent occuper que des états discrets d'énergie, et l'association de plusieurs atomes étend le nombre d'états énergétiques par hybridation des orbitales atomiques des différentes couches électroniques. Dans un solide, les valeurs d'énergies permises forment un continuum dans des intervalles donnés, appelé bandes d'énergie. Ces dernières peuvent avoir des structures très complexes, avec des recouvrements possibles de plusieurs bandes d'énergie.

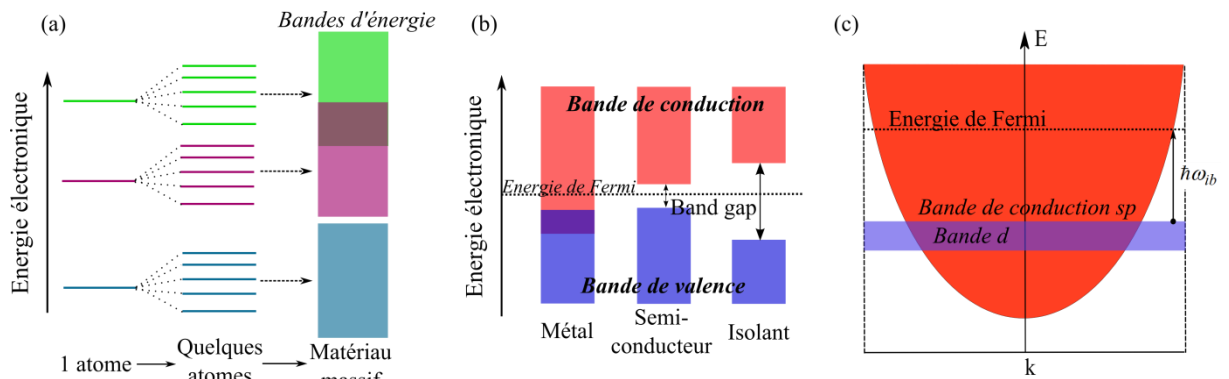
La distinction entre matériaux métalliques, semi-conducteurs ou bien isolants peut être effectuée à partir de leur structure de bande (Figure 1-1b) calculée à la température du zéro absolu. La bande de valence est la dernière bande totalement remplie, par des électrons localisés qui participent à la cohésion du matériau. La bande de conduction est la bande immédiatement supérieure en énergie à celle de valence, avec un recouvrement possible entre celle-ci et la bande de valence. Les électrons de cette bande de conduction sont alors délocalisés et participent à la conduction électrique et thermique du matériau. La présence d'une bande d'énergie interdite entre la bande de valence et celle de conduction conditionne la nature du matériau. Dans le cas des isolants, la bande de conduction est entièrement au-dessus de la bande de valence et est vide, et la bande interdite est suffisamment large pour interdire le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Pour les semi-conducteurs, la bande de conduction est également entièrement au-dessus de celle de valence, avec une bande interdite relativement étroite permettant une transition des électrons

de la bande de valence à la bande de conduction par effet thermique ou excitation photonique par exemple. Enfin le cas des métaux est un peu plus complexe puisque pour les métaux alcalins par exemple, la bande s qui n'est pas totalement remplie joue le rôle à la fois de bande de valence et de conduction. Pour les métaux de transition, la bande de conduction se superpose partiellement à celle de valence, chacune d'entre elles pouvant être que partiellement remplies. Les métaux présentent une bande de conduction non-vide, ce qui explique l'excellente conductivité de ces matériaux.

La réponse optique d'un métal est essentiellement conditionnée par sa structure électronique. Le modèle de Drude-Sommerfeld présenté dans le paragraphe précédent tient uniquement compte des électrons de conduction dans la réponse du métal (on dit que ce modèle décrit les transitions intrabandes). Cependant, les transitions d'électrons d'une bande à une autre peuvent jouer dans certains cas un rôle non-négligeable dans la réponse des métaux [12]. Pour les métaux nobles comme l'or, l'argent ou le cuivre, des transitions interbandes peuvent se produire entre la bande de valence d et la bande de conduction hybridée sp (Figure 1-1c). Ces transitions s'effectuent alors à des énergies  $E_{ib}$  relativement faibles, rendant indispensable leur prise en compte dans la réponse optique du métal considéré. La permittivité diélectrique relative peut ainsi être réécrite en tenant compte des transitions interbandes [13] :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{DS}(\omega) + \chi^{ib}(\omega) \quad (1.5)$$

avec  $\chi^{DS}$  la susceptibilité obtenue par le modèle de Drude-Sommerfeld et  $\chi^{ib}$  la susceptibilité due aux transitions interbandes.



**Figure 1-1.** Schématisation (a) de l'apparition des structures de bande électronique, (b) de la différenciation des types de matériaux en fonction de la position relative des bandes de valence et de conduction et (c) des transitions interbandes dans le cas des métaux nobles.

Il y a principalement deux moyens pour estimer la contribution des transitions interbandes. Le premier consiste à calculer la permittivité diélectrique due à ces transitions directement à partir de la structure de bandes et en considérant l'ensemble des transitions possibles entre les différentes bandes. La seconde approche, qui utilise les relations de Kramers-Kronig entre les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité diélectrique du métal, sera celle choisie pour calculer cette contribution.

Considérons tout d'abord les relations de Kramers-Kronig reliant les parties réelle  $\chi_1$  et imaginaire  $\chi_2$  de la susceptibilité diélectrique :

$$\chi_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Omega \chi_2(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (1.6)$$

$$\chi_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\chi_1(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (1.7)$$

où  $P$  désigne la partie principale de l'intégrale. Ces relations sont largement utilisées pour la détermination de l'une des deux quantités à partir de la détermination expérimentale de l'autre. Dans notre cas, nous utiliserons la première de ces relations afin de calculer la partie réelle de la susceptibilité interbande. Mais avant cela, il est nécessaire d'estimer sa partie imaginaire.

D'un point de vue physique, la partie réelle de la susceptibilité décrit la polarisation du matériau et sa partie imaginaire la dissipation d'énergie. En considérant que la dissipation d'énergie due aux transitions interbandes ne devient notable que pour des énergies d'excitations supérieures au seuil d'énergie de ces transitions, une bonne estimation de la partie imaginaire de la susceptibilité interbande  $\chi_2^{ib}$  peut être donnée dans ce cas en soustrayant de la partie imaginaire de la susceptibilité du matériau obtenue expérimentalement celle de la contribution des transitions intrabandes donnée par le modèle de Drude-Sommerfeld :

$$\chi_2^{ib}(\omega) = \begin{cases} \chi_2^{exp}(\omega) - \chi_2^{DS}(\omega) & \omega \geq \omega_{ib} \\ 0 & \omega < \omega_{ib} \end{cases} \quad (1.8)$$

avec  $\omega_{ib}$  la pulsation correspondant au seuil d'énergie des transitions interbandes. Une fois la partie imaginaire de la susceptibilité interbande déterminée, sa partie réelle est calculée à partir de la première relation de Kramers-Kronig (1.6) en prenant soin de considérer la singularité présente dans la fonction à intégrer :

$$\chi_1^{ib}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[ \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega-\varepsilon} \frac{\Omega \chi_2^{ib}(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega + \frac{2}{\pi} \int_{\omega+\varepsilon}^{\infty} \frac{\Omega \chi_2^{ib}(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \right] \quad (1.9)$$

Au vu des bornes d'intégration, il est nécessaire de calculer au préalable la partie imaginaire de la susceptibilité sur une large gamme de fréquences, et donc indirectement de connaître les valeurs expérimentales de la susceptibilité sur la gamme la plus large possible de fréquences. L'utilisation des valeurs données par les tables de Palik [14] permet d'obtenir des résultats satisfaisants en limitant l'intégration aux bornes imposées par ces tables.

L'ensemble des transitions interbandes et intrabandes des électrons permet de rendre compte des propriétés optiques des métaux massifs. Dans le cas des nanoparticules métalliques, qui seront étudiées par la suite, certains effets dus à leur taille sont également à prendre en compte dans le calcul de la permittivité diélectrique.



### II.3. Effets de confinement dans le cas de nanoparticules

Le libre parcours moyen  $l$  des électrons tel qu'il a été défini précédemment dans le modèle de Drude-Sommerfeld rend compte des phénomènes de collision des électrons de conduction dans le volume d'un métal. Dans le cas d'un matériau massif ou d'une particule très grande, ce libre parcours peut être utilisé du fait que les effets de volume sont dans ce cas largement prépondérants par rapport aux effets de bord. En considérant des nanoparticules métalliques dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen, les effets de bord induits ne peuvent plus être négligés dans la réponse optique de la nanoparticule. Une approche fréquemment utilisée pour tenir compte de ces effets dans le calcul de la permittivité diélectrique est d'introduire une dépendance géométrique à la constante de relaxation utilisée dans le modèle de Drude-Sommerfeld [15] :

$$\Gamma(r) = \Gamma_0 + A \frac{v_F}{r} \quad (1.10)$$

avec  $r$  la dimension caractéristique de la nanoparticule (par exemple son rayon dans le cas d'une particule sphérique) et  $A$  une constante multiplicative. La contribution géométrique de la constante de relaxation est inversement proportionnelle à  $r$ , ce qui reflète le rapport de la probabilité de diffusion des électrons sur la surface (proportionnelle à la surface de la particule) par le nombre d'électrons dans la particule (proportionnel à son volume). Par la suite, et dans le cas de particules non-sphériques, la dimension caractéristique correspondra au rayon de la sphère de volume équivalent à la particule.

Finalement, la permittivité diélectrique d'une nanoparticule de métal noble est calculée en tenant compte des transitions intra et interbandes, ainsi que des effets de confinement des électrons dus à la taille finie de la particule par la relation :

$$\varepsilon(\omega, r) = 1 + \chi^{ib} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega\Gamma(r)} \quad (1.11)$$

Cette méthodologie de calcul est appliquée aux particules d'or et d'argent qui seront principalement étudiées par la suite. Les constantes relatives à ces matériaux sont regroupées dans le Tableau 1-1 :

	$\hbar\omega_p$	$\hbar\Gamma_0$	$\hbar\omega_{ib}$	$v_F$	$A$
Argent	8,99 eV	17 meV	3,9 eV	$1,39 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$	1
Or	9.02 eV	70 meV	1,84 eV	$1,4 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$	1

**Tableau 1-1.** Constantes de l'or et de l'argent pour le modèle de Drude-Sommerfeld modifié.

### III. Modélisation des propriétés optiques des nanostructures

La permittivité diélectrique des métaux joue un rôle crucial dans le phénomène de résonance dont les nanoparticules métalliques sont le siège lorsqu'elles interagissent avec la lumière, cependant elle ne permet pas à elle seule de caractériser ces résonances. Pour ce faire, il est nécessaire de résoudre le problème de diffusion de la lumière par une particule, qui peut être résumé de la façon suivante : étant donné une particule, de géométrie et de permittivité diélectrique données, illuminée par une onde électromagnétique incidente, la

résolution du problème de diffusion consiste à déterminer les caractéristiques de l'onde diffusée par cette particule. Comme tout problème électromagnétique, son traitement consiste à résoudre les équations de Maxwell et les différentes méthodes pour le traitement de ce problème diffèrent principalement sur la stratégie de résolution de ces équations.

Chacune des méthodes permettant la résolution du problème de diffusion possède ses propres avantages mais aussi, bien souvent, de nombreuses contraintes qui lui sont propres, ce qui explique la grande diversité des méthodes développées à ce jour [16]. Parmi les critères souvent mis en avant pour jauger les différentes approches se trouvent principalement la diversité des nanostructures pouvant être traitées, la complexité (et donc le temps) de calcul, et la précision des résultats obtenus.

Nous nous proposons dans cette partie d'introduire tout d'abord succinctement certaines des méthodes les plus fréquemment utilisées pour traiter les propriétés optiques de nanoparticules métalliques. La méthode que nous utiliserons par la suite pour l'étude des résonances plasmon sera ensuite exposée de façon plus détaillée.

### ***III.1. Aperçu de quelques méthodes numériques***

Nous avons choisi dans cette partie d'évoquer les principes de base de certaines méthodes utilisées pour le traitement de la réponse optique de nanostructures métalliques : la méthode des différences finies dans le domaine temporel (ou FDTD pour *Finite Difference Time Domain*), la méthode des éléments finis (ou FEM pour *Finite Element Method*) et l'approximation des dipôles discrets (ou DDA pour *Discrete Dipole Approximation*). Ce choix s'est fait selon un constat simple : il s'agit des méthodes que l'on retrouve le plus souvent dans la littérature traitant des propriétés résonantes des nanostructures métalliques. La popularité de ces méthodes s'explique d'une part par leur grande flexibilité quant à la géométrie des problèmes traités, et d'autre part en raison de la disponibilité d'un grand nombre de programmes de calcul (commerciaux ou libres) basés sur ces méthodes et évitant un développement fastidieux de codes de calcul.

#### ***III.1.a) Différences finies dans le domaine temporel (FDTD)***

Cette méthode, proposée pour la première fois par Yee en 1966 [17] et largement développée depuis [18], repose sur une résolution directe des équations de Maxwell sous leur forme locale. Ces équations montrent que la variation spatiale du champ électrique dépend de la variation temporelle du champ magnétique et inversement, la variation spatiale du champ magnétique est liée à la variation temporelle du champ électrique. L'idée principale de cette méthode consiste alors à discrétiser à la fois le temps et l'espace, et à remplacer les dérivées spatiales et temporelles dans les équations de Maxwell par des différences finies. L'une des raisons du succès de cette approche réside dans le fait qu'elle permet de visualiser la propagation et l'évolution des champs électromagnétiques en fonction du temps.

En général, la discrétisation spatiale se fait selon une grille cartésienne de maille élémentaire rectangulaire avec des longueurs de côtés  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$ , et la discrétisation temporelle s'effectue avec un pas  $\Delta t$ . Si l'on introduit la notation  $\mathbf{A}(x, y, z, t) = \mathbf{A}^n(i, j, k)$

pour chacun des champs électromagnétiques, où  $x = i\Delta x$ ,  $y = j\Delta y$ ,  $z = k\Delta z$ ,  $t = n\Delta t$  et  $i, j, k, n$  des entiers naturels, la dérivée temporelle peut se discrétiser sous la forme de différences finies centrales :

$$\frac{\partial \mathbf{A}(x, y, z, t)}{\partial t} \approx \frac{1}{\Delta t} \left[ \mathbf{A}^{n+1/2}(i, j, k) - \mathbf{A}^{n-1/2}(i, j, k) \right] \quad (1.12)$$

De la même façon la première composante du rotationnel s'exprime de la façon suivante (les autres composantes s'obtiennent de manière similaire) :

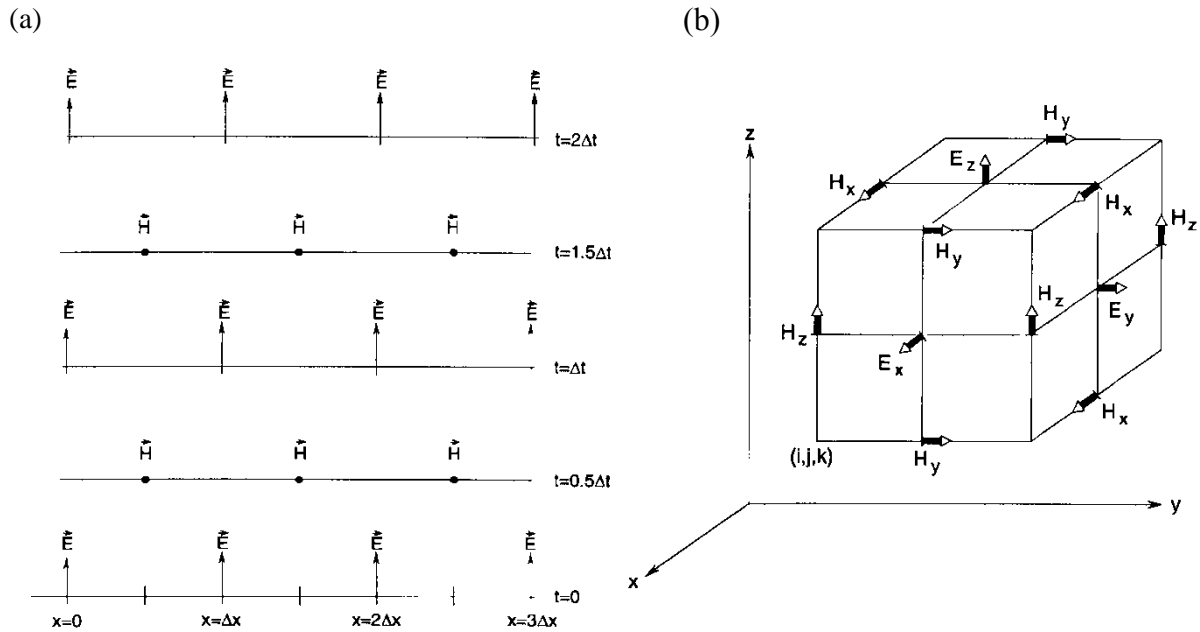
$$\begin{aligned} [\nabla \times \mathbf{A}(x, y, z, t)]_x \approx & \frac{1}{\Delta y} \left[ A_z^n \left( i, j + \frac{1}{2}, k \right) - A_z^n \left( i, j - \frac{1}{2}, k \right) \right] \\ & - \frac{1}{\Delta z} \left[ A_y^n \left( i, j, k + \frac{1}{2} \right) - A_y^n \left( i, j, k - \frac{1}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.13)$$

En remplaçant ces différences finies dans les équations de Maxwell, nous obtenons un processus purement itératif de leur résolution. Ce processus est illustré par la Figure 1.2(a) dans le cas d'une seule dimension : à partir des conditions initiales imposées à  $t = 0$  le champ magnétique est déterminé dans tout l'espace à l'instant  $t = n$  à partir du champ électrique obtenu à l'instant  $t = n - 1/2$ , qui lui-même est obtenu à partir du champ magnétique à l'instant  $t = n - 1$ , et ainsi de suite. Selon cet algorithme, le champ électrique n'est pas évalué exactement aux mêmes positions ni aux mêmes instants que le champ magnétique. Dans le cas de calculs dans l'espace à 3 dimensions, les composantes des champs sont disposées selon la maille élémentaire, appelée cellule de Yee, telle qu'elle est décrite dans la Figure 1-2(b).

La discrétisation de l'espace permet de simuler aisément des structures de forme très variées en leur affectant des domaines du maillage, auxquels on associe les propriétés optiques du matériau à considérer telles que la permittivité diélectrique. Néanmoins, il est souvent nécessaire de définir un maillage suffisamment fin pour représenter de manière satisfaisante la géométrie des objets à étudier. Cette méthode devient alors particulièrement gourmande en mémoire ainsi qu'en temps de calcul.

Un autre point délicat de cette approche est la nécessité de supprimer toute réflexion parasite aux frontières du domaine de calcul. Une solution fréquemment utilisée pour résoudre ce problème consiste à rajouter une couche (appelée PML pour *Perfect Matched Layer*) autour du domaine d'étude, et dont les propriétés optiques permettent aux champs d'y être très fortement absorbés tout en empêchant les réflexions dans le domaine d'étude [19].

La FDTD permet de calculer le champ proche résultant de l'interaction d'une onde incidente avec une nanostructure. Dans nombre de cas, il peut être nécessaire de déterminer la dépendance fréquentielle du champ à partir des valeurs calculées. Le passage du domaine temporel au domaine fréquentiel est effectué par une transformée de Fourier du champ proche temporel. L'onde excitatrice généralement utilisée est alors un pulse gaussien contenant un spectre étendu de fréquences auxquelles l'évolution spectrale du champ pourra être calculée. Une autre caractéristique intéressante à extraire des résultats obtenus par la FDTD est le champ lointain rayonné par la particule. Ce dernier est en pratique déterminé à partir du champ proche et des relations liant ce dernier au champ lointain. Ainsi selon la nature des nanostructures simulées, des intégrales de surface ou de volume sont calculées afin d'extraire les valeurs du champ lointain et ainsi caractériser le caractère diffusant de la structure.



**Figure 1-2.** (a) Schématisation à une dimension du calcul itératif des champs selon la méthode FDTD et (b) disposition des composantes des champs dans une maille élémentaire à trois dimensions. Schémas issus de la référence [18].

### III.1.b) Méthode des éléments finis (FEM)

Si la FDTD résout les équations de Maxwell temporelles sous leurs formes locales en discrétisant le temps et l'espace et en imposant des conditions initiales, la méthode des éléments finis quant à elle s'appuie également sur un maillage discret de l'espace mais résout les équations de propagation en régime permanent dans le domaine spectral (à longueur d'onde ou pulsation fixée), en imposant des conditions aux limites aux interfaces et à l'infini. Le principe de cette méthode consiste alors à discrétiser les équations de propagation des ondes et à utiliser les conditions aux limites ainsi que les conditions de propagation pour construire un système d'équations linéaire dont la résolution donne une solution au problème de diffusion.

La FEM, basée de façon générale sur un formalisme mathématique donnant une solution approchée d'équations aux dérivées partielles [20], doit sa grande popularité au fait qu'elle permet de traiter un très grand nombre de problèmes de physique. D'un point de vue pratique, le système linéaire à résoudre croît avec le nombre de mailles spatiales, pouvant mener à des temps de calculs et des ressources en mémoire très importantes selon la complexité du problème à traiter. De plus, comme dans le cas de la FDTD, il est nécessaire de fixer aux frontières du domaine étudié une couche supplémentaire évitant les réflexions parasites et de même que pour la FDTD, les PML sont souvent utilisées afin de remédier à ce problème.

### III.1.c) Approximation des dipôles discrets (DDA)

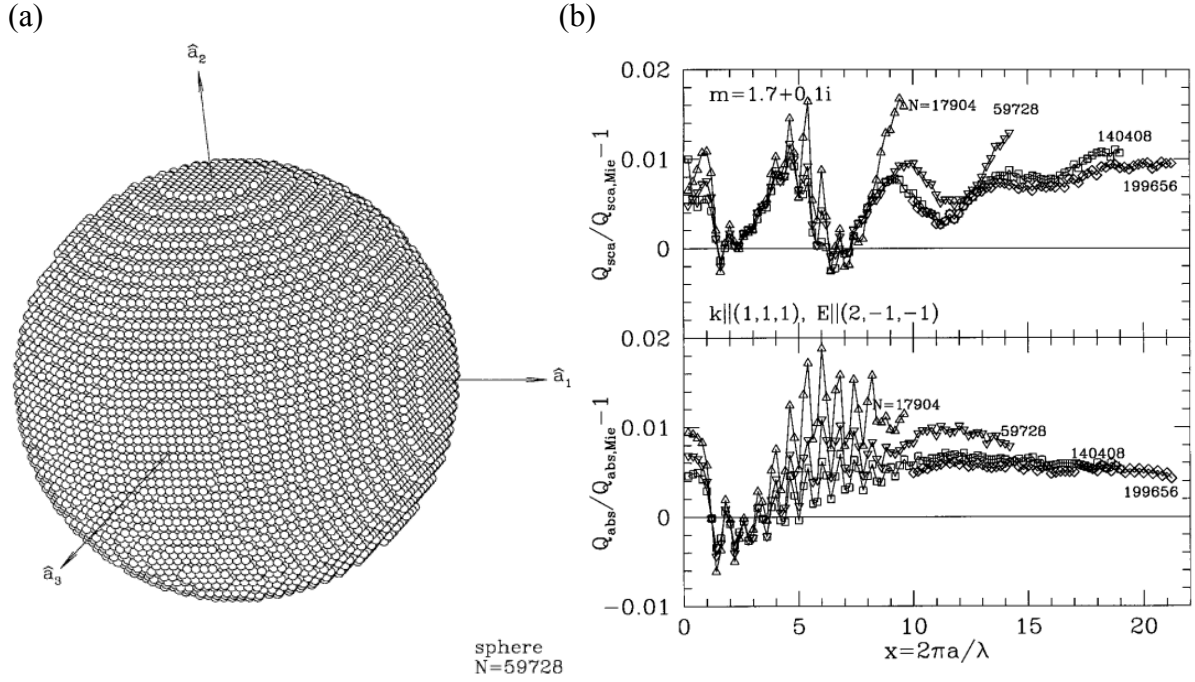
Contrairement à la FDTD et à la FEM qui sont suffisamment flexibles pour pouvoir résoudre une large gamme de problèmes d'optique (et plus généralement de physique dans le cas de la FEM), la méthode d'approximation des dipôles discrets a été plus spécifiquement développée pour traiter le problème de diffusion de la lumière par des particules. Cette approche consiste à représenter la structure continue à simuler par un ensemble fini de dipôles en interaction mutuelle. L'idée basique de cette méthode a été introduite en 1964 par DeVoe pour l'étude des propriétés optiques d'agrégats moléculaires sans toutefois inclure les effets de retards dans les interactions dipôle-dipôle [21], [22]. Les effets de retard ont été introduits dans cette approche par Purcell et Pennypacker en 1973 pour l'étude de poussières interstellaires [23]. Draine et Flatau ont par la suite largement contribué à diverses améliorations de cette méthode et développé un code de calcul libre de droits et régulièrement mis à jour permettant de simuler un large spectre de structures [24]–[26].

L'idée principale de la DDA est la suivante. L'ensemble des  $N$  dipôles ponctuels constituant la structure à simuler sont caractérisés par leur position  $\mathbf{r}_i$  et leur polarisabilité  $\alpha_i$ , avec  $i = 1, \dots, N$ . Chaque dipôle a une polarisation  $\mathbf{P}_i = \alpha_i \mathbf{E}_i$  induite par le champ électrique  $\mathbf{E}_i$  dû à l'onde plane incidente  $\mathbf{E}_{inc,i} = \mathbf{E}_0 \exp(j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - j\omega t)$  additionnée de la contribution du champ rayonné par tous les autres dipôles. Le problème de diffusion peut alors être exprimé sous la forme d'un système linéaire :

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{A}_{ij} \mathbf{P}_j = \mathbf{E}_{inc,i} \quad i = 1, \dots, N \quad (1.14)$$

où  $\mathbf{A}_{ij}$  est une matrice  $3 \times 3$  qui rend compte des effets du dipôle  $j$  sur le dipôle  $i$ , et  $\mathbf{A}_{ii} = \alpha_i^{-1}$ . La résolution de ce système linéaire peut devenir particulièrement chronophage avec l'augmentation du nombre de dipôles utilisés. Néanmoins le choix d'une méthode de résolution itérative du système (1.14) permet un gain de temps appréciable comparé à une inversion directe. De plus, une disposition des dipôles selon un maillage rectangulaire équidistant permet d'utiliser la Transformée de Fourier Rapide pour évaluer plus rapidement les produits matrice-vecteur nécessaires à chaque itération [25].

La Figure 1-3 montre par exemple la disposition des dipôles simulant une sphère et pour laquelle les erreurs de calculs sont atténuées en augmentant le nombre de dipôles.



**Figure 1-3.** (a) Illustration de la disposition spatiale des dipôles simulant une sphère et (b) représentation de l'erreur relative sur le calcul des sections efficaces par rapport à la théorie rigoureuse de Mie en fonction du nombre de dipôles. Schémas issus de [27].

### III.2. Méthode de la matrice de transition (T-Matrix)

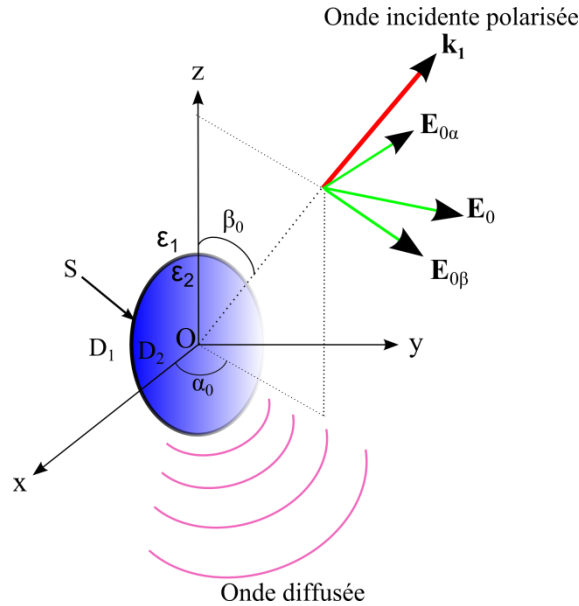
Cette méthode de résolution du problème de diffusion sera utilisée tout au long de l'étude. Contrairement aux approches évoquées précédemment, celle-ci est basée sur une résolution analytique des équations de Maxwell (et plus particulièrement des équations de propagation qui en découlent) dans le domaine spectral, en appliquant les conditions de continuité des champs électromagnétiques sur la surface des particules diffusantes. Cette méthode a été introduite par Waterman en 1965 [28], [29] puis largement étudiée et développée notamment par Mishchenko pour rendre compte des orientations aléatoires de particules [30], [31].

Le principe de résolution consiste à représenter l'ensemble des champs électromagnétiques engagés dans le processus de diffusion en coordonnées sphériques, plus adaptées à la géométrie des particules étudiées. Chacun des champs sera alors décomposé sur la base de fonctions d'ondes sphériques vectorielles découlant des harmoniques sphériques. Dans le cas d'une particule unique, le problème de diffusion est représenté sous la forme d'un système matriciel où l'onde diffusée sera liée à l'onde incidente par une matrice de transition (T-Matrix) propre à cette particule. Comparée aux méthodes numériques décrites précédemment, celle-ci nécessite des temps de calcul moindres ainsi qu'une meilleure précision des résultats obtenus. Néanmoins la contrepartie de ces performances est une plus forte contrainte au niveau de la géométrie des particules.

Nous nous proposons de détailler dans les paragraphes suivants cette approche après avoir formalisé le problème de diffusion, et de montrer comment elle est généralisée à des systèmes de particules en interaction ainsi qu'à des systèmes de particules situées au voisinage d'un substrat diélectrique.

### III.2.a) Formalisation du problème de diffusion élastique

La géométrie du problème est donnée par la Figure 1-4. Considérons une onde plane incidente monochromatique dont le champ électrique est de la forme  $\mathbf{E}_{inc} = \mathbf{E}_0 e^{j(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ , interagissant avec une particule occupant un volume  $D_2$  de l'espace délimité par une surface régulière  $S$  exprimée en coordonnées sphériques par la fonction radiale  $r = R(\theta, \varphi)$ . Cette particule est définie optiquement par sa permittivité relative  $\varepsilon_2$  et par sa perméabilité magnétique relative  $\mu_2$ . Elle est entourée par un milieu infini et non-absorbant qui occupe le volume  $D_1$  de l'espace, avec une permittivité relative  $\varepsilon_1$  et une perméabilité magnétique relative  $\mu_1$ . La particule ainsi que le milieu environnant sont supposés être des milieux linéaires, homogènes et isotropes. L'onde plane incidente est polarisée linéairement avec  $E_{0\beta}$  et  $E_{0\alpha}$  les composantes du champ électrique respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. La direction de cette onde est donnée par les angles  $\beta_0$  (le zénith) et  $\alpha_0$  (l'azimut). Le nombre d'onde dans le domaine  $D_i$  est donné par  $k_i$ .



**Figure 1-4.** Géométrie du problème de diffusion à une particule.

Le problème de diffusion consiste à trouver les champs diffusé  $(\mathbf{E}_{sca}, \mathbf{H}_{sca})$  et interne  $(\mathbf{E}_{int}, \mathbf{H}_{int})$  résultant du processus de diffusion. Toutes les ondes considérées sont harmoniques temporelles, satisfaisant par la sorte les équations de Maxwell

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = j\omega\mu_i \mathbf{H}(\mathbf{r}) \\ \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) = -j\omega\varepsilon_i \mathbf{E}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad \mathbf{r} \in D_i \quad (1.15)$$

ainsi que les conditions de continuité des composantes tangentielles des champs sur la surface de la particule

$$\begin{cases} \mathbf{e}_{inc}(\mathbf{r}) + \mathbf{e}_{sca}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_{int}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{h}_{inc}(\mathbf{r}) + \mathbf{h}_{sca}(\mathbf{r}) = \mathbf{h}_{int}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad \mathbf{r} \in S \quad (1.16)$$

où  $\mathbf{e} = \mathbf{n} \times \mathbf{E}$  et  $\mathbf{h} = \mathbf{n} \times \mathbf{H}$  sont les champs tangents à la surface et  $\mathbf{n}$  le vecteur unitaire normal à la surface  $S$ . De plus, le champ diffusé doit satisfaire la condition de radiation de Silver-Müller

$$\frac{\mathbf{r}}{r} \times \sqrt{\mu_0 \mu_1} \mathbf{H}_{sca} + \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \mathbf{E}_{sca} = o\left(\frac{1}{r}\right) \quad (1.17)$$

lorsque  $r \rightarrow \infty$  et uniformément pour toutes les directions  $\mathbf{r}/r$ .

### III.2.b) Représentation des champs en coordonnées sphériques

Le problème de diffusion tel que nous l'avons défini sera traité en coordonnées sphériques, qui seront plus adaptées pour l'application des conditions de continuité des champs sur la surface de la particule. L'ensemble des champs considérés satisfait les équations de Maxwell et également les équations de propagation des ondes électromagnétiques, ou équations de Helmholtz vectorielles :

$$\Delta \mathbf{A} + k^2 \mathbf{A} = 0 \quad (1.18)$$

où  $\mathbf{A}$  désigne l'un des champs électrique ou magnétique.

Les champs sont exprimés en coordonnées sphériques sous forme de développements infinis sur la base des fonctions d'ondes sphériques vectorielles  $\mathbf{M}_{mn}$  et  $\mathbf{N}_{mn}$ , chacune étant solution de l'équation de Helmholtz (1.18) et définie en fonction des fonctions d'onde scalaires par

$$\mathbf{M}_{mn}^{1,3}(k\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2n(n+1)}} \nabla \psi_{mn}^{1,3}(k\mathbf{r}) \times \mathbf{r} \quad (1.19)$$

$$\mathbf{N}_{mn}^{1,3}(k\mathbf{r}) = \frac{1}{k} \nabla \times \mathbf{M}_{mn}^{1,3}(k\mathbf{r}) \quad (1.20)$$

où  $\psi_{mn}^{1,3}(k\mathbf{r}) = z_n^{1,3}(kr) P_n^m(\cos \theta) e^{jm\varphi}$  sont les solutions de l'équation de Helmholtz scalaire  $\Delta \psi + k^2 \psi = 0$  en coordonnées sphériques.  $P_n^m(\cos \theta)$  sont les fonctions de Legendre associées normalisées définies par

$$P_n^m(x) = \sqrt{\frac{(2n+1)(n-m)!}{2(n+m)!}} (1-x)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_n(x) \quad (1.21)$$

avec  $P_n(x)$  les polynômes de Legendre. Les fonctions  $z_n^{1,3}$  représentent soit les fonctions de Bessel sphériques  $z_n^1(kr) = j_n(kr)$  correspondant aux solutions régulières, soit les fonctions de Hankel sphériques de première espèce  $z_n^3(kr) = h_n^{(1)}(kr)$  correspondant aux solutions radiatives, c'est-à-dire satisfaisant la condition de radiation (1.17).

Les expressions explicites des fonctions d'onde sphériques vectorielles sont données par :

$$\mathbf{M}_{mn}^{1,3}(k\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2n(n+1)}} z_n^{1,3}(kr) \left[ jm \pi_n^m(\theta) \mathbf{e}_\theta - \tau_n^m(\theta) \mathbf{e}_\varphi \right] e^{jm\varphi} \quad (1.22)$$



$$\mathbf{N}_{mn}^{1,3}(k\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2n(n+1)}} \left\{ \frac{z_n^{1,3}(kr)}{kr} n(n+1) P_n^m(\cos \theta) \mathbf{e}_r + \frac{\tilde{z}_n^{1,3}(kr)}{kr} [\tau_n^m(\theta) \mathbf{e}_\theta + jm \pi_n^m(\theta) \mathbf{e}_\varphi] \right\} e^{jm\varphi} \quad (1.23)$$

avec  $\pi_n^m(\theta) = \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta}$ ,  $\tau_n^m(\theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^m(\cos \theta)$  et  $\tilde{z}_n = [kr z_n(kr)]'$ .

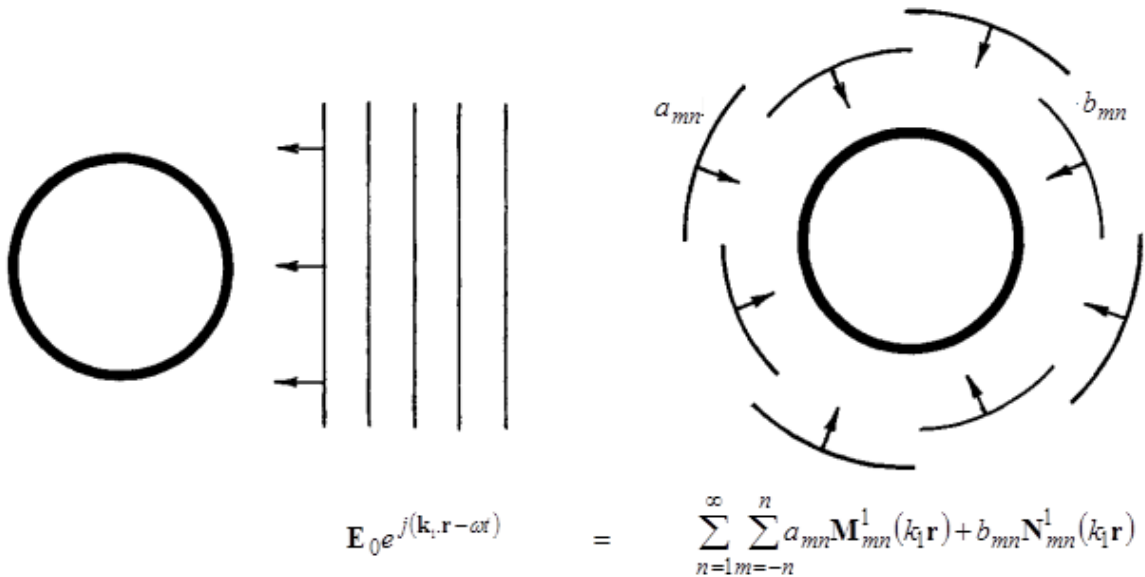
Les champs mis en jeu dans le problème de diffusion s'écrivent sur la base des fonctions d'onde sphériques vectorielles comme

$$\begin{cases} \mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n a_{mn} \mathbf{M}_{mn}^1(k_1 \mathbf{r}) + b_{mn} \mathbf{N}_{mn}^1(k_1 \mathbf{r}) \\ \mathbf{E}_{sca}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n f_{mn} \mathbf{M}_{mn}^3(k_1 \mathbf{r}) + g_{mn} \mathbf{N}_{mn}^3(k_1 \mathbf{r}) \\ \mathbf{E}_{int}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n c_{mn} \mathbf{M}_{mn}^1(k_2 \mathbf{r}) + d_{mn} \mathbf{N}_{mn}^1(k_2 \mathbf{r}) \end{cases} \quad (1.24)$$

Ainsi suivant cette représentation, les ondes peuvent être vues comme des sommes infinies d'ondes sphériques, comme illustré dans la Figure 1-5.

Selon ce formalisme, chacune des ondes est entièrement caractérisée par ses coefficients de développement qui pondèrent les fonctions d'onde vectorielles. Les coefficients relatifs à l'onde incidente sont connus et exprimés en fonction de son état de polarisation et de sa direction :

$$\begin{cases} a_{mn} = -\frac{4j^n}{\sqrt{2n(n+1)}} [jm \pi_n^m(\beta_0) E_{0\beta} + \tau_n^m(\beta_0) E_{0\alpha}] \exp(-jm\alpha_0) \\ b_{mn} = -\frac{4j^n}{\sqrt{2n(n+1)}} [j \tau_n^m(\beta_0) E_{0\beta} + m \pi_n^m(\beta_0) E_{0\alpha}] \exp(-jm\alpha_0) \end{cases} \quad (1.25)$$



**Figure 1-5.** Schématisation de la représentation d'une onde plane selon les harmoniques sphériques vectorielles. Illustration issue de [27].

### III.2.c) Equation et matrice de transition d'une particule

En considérant l'expansion des champs donnée précédemment, la résolution du problème de diffusion peut être ramenée à la détermination des coefficients de développement inconnus (relatifs aux ondes diffusée et interne). En exprimant l'ensemble des coefficients de développement sous forme de vecteurs, la matrice de transition sera définie comme un opérateur linéaire donnant les coefficients de l'onde diffusée en fonction de ceux de l'onde incidente, l'équation de transition s'écrit :

$$\begin{pmatrix} f_{mn} \\ g_{mn} \end{pmatrix} = \mathbf{T} \begin{pmatrix} a_{mn} \\ b_{mn} \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

La matrice de transition dépend des paramètres physiques de la particule ainsi que de sa géométrie. Son calcul permet de résoudre le problème de diffusion puisqu'elle permet de calculer les coefficients de l'onde diffusée dont dépendent les principales caractéristiques de diffusion.

La méthode du champ nul (Null-Field Method) permet la dérivation d'une expression analytique de la matrice  $\mathbf{T}$ , en établissant des équations intégrales pour les champs tangents à la surface de la particule. Le point de départ de cette dérivation est l'équation générale de champ nul obtenue à partir des théorèmes de représentation des champs électromagnétiques donnés par Stratton et Chu [32], [33]

$$\begin{aligned} -\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}) &= \nabla \times \int_S \mathbf{e}_{int}(\mathbf{r}') g(k_1, \mathbf{r}, \mathbf{r}') dS(\mathbf{r}') \\ &+ \frac{j}{k_1} \nabla \times \nabla \times \int_S \mathbf{h}_{int}(\mathbf{r}') g(k_1, \mathbf{r}, \mathbf{r}') dS(\mathbf{r}') \quad \mathbf{r} \in D_2 \end{aligned} \quad (1.27)$$

où  $g$  est la fonction de Green. La fonction dyadique de Green admet un développement sur la base des fonctions d'onde sphériques vectorielles :

$$g(k, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \bar{\mathbf{I}} = \frac{jk}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \begin{cases} \left[ \mathbf{M}_{-mn}^3(k\mathbf{r}') \mathbf{M}_{mn}^1(k\mathbf{r}) + \mathbf{N}_{-mn}^3(k\mathbf{r}') \mathbf{N}_{mn}^1(k\mathbf{r}) \right] \\ + \text{termes irrotationnels,} & r < r' \\ \left[ \mathbf{M}_{-mn}^1(k\mathbf{r}') \mathbf{M}_{mn}^3(k\mathbf{r}) + \mathbf{N}_{-mn}^1(k\mathbf{r}') \mathbf{N}_{mn}^3(k\mathbf{r}) \right] \\ + \text{termes irrotationnels,} & r > r' \end{cases} \quad (1.28)$$

En utilisant ce développement ainsi que celui des champs (1.24) dans l'équation de champ nul (1.27), avec le vecteur position  $\mathbf{r}$  restreint sur une surface sphérique totalement incluse dans le volume  $D_2$  de la particule, et en considérant les relations d'orthogonalité des fonctions d'ondes sphériques vectorielles, nous obtenons une relation matricielle liant les coefficients de développement des champs interne et incident

$$\mathbf{Q}^{31}(k_1, k_2) \begin{pmatrix} c_{mn} \\ d_{mn} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} a_{mn} \\ b_{mn} \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

où la matrice  $\mathbf{Q}^{pq}(k_a, k_b)$  est donnée par

$$\mathbf{Q}^{pq}(k_a, k_b) = \begin{bmatrix} (Q^{pq})_{mnm'n'}^{11} & (Q^{pq})_{mnm'n'}^{12} \\ (Q^{pq})_{mnm'n'}^{21} & (Q^{pq})_{mnm'n'}^{22} \end{bmatrix} \quad (1.30)$$

avec ses éléments définis par les intégrales de surface

$$(Q^{pq})_{mnm'n'}^{11} = \frac{jk_a^2}{\pi} \int_S \left\{ \left[ \mathbf{M}_{m'n'}^q(k_b \mathbf{r}') \times \mathbf{N}_{-mn}^p(k_a \mathbf{r}') \right] \mathbf{n}(\mathbf{r}') \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{\varepsilon_b \mu_a}{\varepsilon_a \mu_b}} \left[ \mathbf{N}_{m'n'}^q(k_b \mathbf{r}') \times \mathbf{M}_{-mn}^p(k_a \mathbf{r}') \right] \mathbf{n}(\mathbf{r}') \right\} dS(\mathbf{r}') \quad (1.31)$$

$$(Q^{pq})_{mnm'n'}^{12} = \frac{jk_a^2}{\pi} \int_S \left\{ \left[ \mathbf{N}_{m'n'}^q(k_b \mathbf{r}') \times \mathbf{N}_{-mn}^p(k_a \mathbf{r}') \right] \mathbf{n}(\mathbf{r}') \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{\varepsilon_b \mu_a}{\varepsilon_a \mu_b}} \left[ \mathbf{M}_{m'n'}^q(k_b \mathbf{r}') \times \mathbf{M}_{-mn}^p(k_a \mathbf{r}') \right] \mathbf{n}(\mathbf{r}') \right\} dS(\mathbf{r}') \quad (1.32)$$

$$(Q^{pq})_{mnm'n'}^{21} = \frac{jk_a^2}{\pi} \int_S \left\{ \left[ \mathbf{M}_{m'n'}^q(k_b \mathbf{r}') \times \mathbf{M}_{-mn}^p(k_a \mathbf{r}') \right] \mathbf{n}(\mathbf{r}') \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{\varepsilon_b \mu_a}{\varepsilon_a \mu_b}} \left[ \mathbf{N}_{m'n'}^q(k_b \mathbf{r}') \times \mathbf{N}_{-mn}^p(k_a \mathbf{r}') \right] \mathbf{n}(\mathbf{r}') \right\} dS(\mathbf{r}') \quad (1.33)$$

$$(Q^{pq})_{mnm'n'}^{22} = \frac{jk_a^2}{\pi} \int_S \left\{ \left[ \mathbf{N}_{m'n'}^q(k_b \mathbf{r}') \times \mathbf{M}_{-mn}^p(k_a \mathbf{r}') \right] \mathbf{n}(\mathbf{r}') \right. \\ \left. + \sqrt{\frac{\varepsilon_b \mu_a}{\varepsilon_a \mu_b}} \left[ \mathbf{M}_{m'n'}^q(k_b \mathbf{r}') \times \mathbf{N}_{-mn}^p(k_a \mathbf{r}') \right] \mathbf{n}(\mathbf{r}') \right\} dS(\mathbf{r}') \quad (1.34)$$

avec  $\mathbf{n}(\mathbf{r})dS(\mathbf{r}) = r^2 \sin \theta \mathbf{e}_r - r \sin \theta \frac{\partial r}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta - r \frac{\partial r}{\partial \varphi} \mathbf{e}_\varphi$ .

L'expression du champ diffusé est donnée par le principe d'Huygens

$$\mathbf{E}_{sca}(\mathbf{r}) = \nabla \times \int_S \mathbf{e}_{int}(\mathbf{r}') g(k_1, \mathbf{r}, \mathbf{r}') dS(\mathbf{r}') \\ + \frac{j}{k_1} \nabla \times \nabla \times \int_S \mathbf{h}_{int}(\mathbf{r}') g(k_1, \mathbf{r}, \mathbf{r}') dS(\mathbf{r}') \quad \mathbf{r} \in D_1 \quad (1.35)$$

qui permet, en utilisant une fois de plus les développements des champs ainsi que celle de la fonction de Green dyadique, d'exprimer les coefficients de développement de l'onde diffusée en fonction de ceux de l'onde incidente :

$$\begin{pmatrix} f_{mn} \\ g_{mn} \end{pmatrix} = \mathbf{Q}^{11}(k_1, k_2) \begin{pmatrix} c_{mn} \\ d_{mn} \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

Finalement, la matrice de transition liant les coefficients de l'onde diffusée à ceux de l'onde incidente est donnée par

$$\mathbf{T} = -\mathbf{Q}^{11}(k_1, k_2) [\mathbf{Q}^{13}(k_1, k_2)]^{-1} \quad (1.37)$$

Le calcul de la matrice  $\mathbf{T}$  et donc des matrices  $\mathbf{Q}^{11}$  et  $\mathbf{Q}^{13}$  implique le calcul des intégrales de surface définies dans les relations (1.31)-(1.34). En pratique, ces intégrales sont évaluées en utilisant la méthode de quadrature de Gauss. Dans le cas de particules ayant un axe de symétrie coïncidant avec l'axe Oz, la matrice de transition est diagonale par rapport aux indices azimutaux, c'est-à-dire  $T_{mnm'n'}^{ij} = T_{mmmm'}^{ij} \delta_{mm'}$ . Pour des particules sphériques,

l'orthogonalité des fonctions sphériques rend la matrice  $\mathbf{T}$  diagonale, avec des expressions analytiques pour les éléments non-nuls :

$$T_{mm'n'}^{11} = -b_n = \frac{j_n(k_1 R) \tilde{j}_n(k_2 R) - \tilde{j}_n(k_1 R) j_n(k_2 R)}{\tilde{h}_n^{(1)}(k_1 R) j_n(k_2 R) - h_n^{(1)}(k_1 R) \tilde{j}_n(k_2 R)} \delta_{nn'} \delta_{mm'} \quad (1.38)$$

$$T_{mm'n'}^{22} = -a_n = \frac{k_1^2 j_n(k_1 R) \tilde{j}_n(k_2 R) - k_2^2 \tilde{j}_n(k_1 R) j_n(k_2 R)}{k_2^2 \tilde{h}_n^{(1)}(k_1 R) j_n(k_2 R) - k_1^2 h_n^{(1)}(k_1 R) \tilde{j}_n(k_2 R)} \delta_{nn'} \delta_{mm'} \quad (1.39)$$

où  $R$  est le rayon de la sphère,  $a_n$  et  $b_n$  sont les coefficients de Lorentz-Mie. Ainsi, la méthode présentée ici, lorsqu'elle est appliquée à des particules sphériques, est équivalente à la théorie rigoureuse de Mie [34]–[36].

Lorsqu'elle est appliquée à des particules non-sphériques, la méthode T-Matrix telle qu'elle a été formulée induit quelques restrictions concernant la validité de l'expansion de l'onde diffusée par la particule. Ainsi, l'expansion de cette onde en termes de fonctions d'onde vectorielles donnée dans (1.24) n'est pas valide dans le domaine spatial compris entre la particule et la plus petite sphère incluant la particule. Ceci est mathématiquement justifié par l'emploi des fonctions de Green dans l'expression intégrale du champ diffusé (1.35). La non-validité de cette représentation du champ diffusé dans cette zone est la plupart du temps interprétée comme une conséquence de la non-validité de l'hypothèse de Rayleigh. Cette hypothèse appliquée aux particules prévoit que le champ proche diffusé par la particule admet une unique représentation sous forme d'un développement de fonctions sphériques radiatives. Concrètement, la conséquence de cette limitation se traduit par une divergence de la valeur du champ diffusé dans cette zone spatiale. Cependant, en pratique, il a été montré que dans le cas de particules dont le rapport d'aspect est inférieur à  $\sqrt{2}$  présente une convergence du champ proche diffusé par cette particule [37], [38].

Lorsque nous considérons des nanoparticules métalliques, la connaissance de la distribution du champ proche revêt une importance particulière pour l'interprétation et l'application des résonances plasmons s'y produisant. Pour dépasser les limitations inhérentes à la méthode T-Matrix quant au calcul du champ proche, une approche introduite par Doicu *et al.* [39] consiste à délimiter une zone du champ proche dans laquelle le champ total (diffusé et incident) est représenté par un développement en termes de fonctions d'ondes radiatives et régulières avec des coefficients d'expansion propres. Ces derniers sont alors déterminés en considérant les conditions aux limites de cette zone. Cette approche permet d'obtenir une convergence du champ proche, y compris dans le cas de particules métalliques [40].

La matrice  $\mathbf{T}$  d'une particule peut être vue comme un opérateur de réflexion ou d'application des conditions aux limites sur la surface de la particule, dans le système de coordonnées sphériques centré sur cette particule, et qui donne le champ diffusé (réfléchi) suite à son excitation par une onde incidente. Ce formalisme s'avèrera particulièrement pratique pour la résolution du problème de diffusion par plusieurs particules.

### ***III.2.d) Sections efficaces optiques***

Lors du processus de diffusion, une partie de l'énergie apportée par l'onde incidente est diffusée (réfléchi) par la particule et/ou absorbée par celle-ci. Plutôt que de représenter

systématiquement l'ensemble des champs pour illustrer la réponse d'une nanoparticule à une excitation électromagnétique, il peut être plus pratique de quantifier cette réponse en introduisant certains paramètres de diffusion, comme les sections efficaces optiques. Ainsi, les sections efficaces de diffusion et d'absorption peuvent être définies comme la puissance retirée de l'onde incidente respectivement par processus de diffusion et d'absorption, et normalisée par l'intensité de l'onde incidente. La section efficace d'extinction quant à elle correspond à la somme de ces dernières, quantifiant ainsi les pertes totales dues à la présence de la particule.

Pour calculer les sections efficaces optiques, considérons tout d'abord une sphère fictive englobant la particule, et de rayon  $r$  suffisamment grand pour que sa surface  $S$  se trouve dans le domaine du champ lointain. La section efficace de diffusion est déterminée en considérant la puissance électromagnétique du champ diffusé traversant  $S$  :

$$C_{sca} = \frac{2\sqrt{\mu_1\mu_0}}{\sqrt{\epsilon_1\epsilon_0}|\mathbf{E}_0|^2} \iint_S \langle \mathbf{S}_{sca} \rangle \cdot \mathbf{e}_r dS \quad (1.40)$$

avec  $\langle \mathbf{S}_{sca} \rangle$  la moyenne temporelle du vecteur de Poynting de l'onde diffusée. La section efficace d'extinction quant à elle est déterminée à l'aide du théorème optique, ou théorème d'extinction, qui s'énonce de la façon suivante :

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k_1|\mathbf{E}_0|^2} \text{Im} \left\{ \mathbf{E}_0^* \cdot \mathbf{E}_{sca}^\infty(\mathbf{e}_k) \right\} \quad (1.41)$$

où  $\mathbf{E}_{sca}^\infty(\mathbf{e}_k)$  est la valeur le champ électrique diffusé par la particule en champ lointain dans la direction  $\mathbf{e}_k$  de l'onde incidente. Ainsi ce théorème montre que la section efficace d'extinction s'exprime uniquement en fonction de l'amplitude de l'onde diffusée dans la direction et le sens donnés par l'onde incidente.

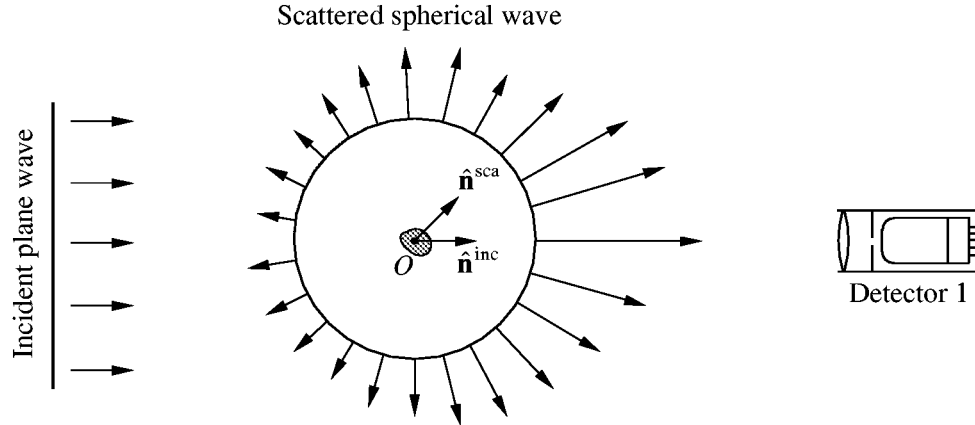
La décomposition des champs sur la base des fonctions d'onde sphériques vectorielles se prête particulièrement bien au calcul des sections efficaces. L'orthogonalité des fonctions sphériques entrant dans l'expression de ces champs permet d'obtenir des expressions analytiques des sections efficaces, uniquement fonctions des coefficients de développement des ondes incidente et diffusée :

$$C_{sca} = \frac{\pi}{k_1^2|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n (|f_{mn}|^2 + |g_{mn}|^2) \quad (1.42)$$

$$C_{ext} = -\frac{\pi}{k_1^2|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \text{Re} (f_{mn}a_{mn}^* + g_{mn}b_{mn}^*) \quad (1.43)$$

Si l'on considère un détecteur placé en champ lointain et dans la direction de l'onde incidente (Figure 1-6), la section efficace d'extinction peut être interprétée comme la différence de puissance électromagnétique mesurée par ce détecteur avec et sans la présence de la particule. Cette section efficace, qui a la dimension d'une aire, peut être ainsi vue comme l'ombre portée sur le détecteur et due à la présence de la particule. L'efficacité d'extinction d'une particule, sans dimension et parfois plus commode à utiliser pour comparer la réponse de particules de tailles différentes, sera définie comme étant le rapport de sa section

efficace avec sa section physique. Les efficacités de diffusion et d'absorption sont également définies selon le même principe.

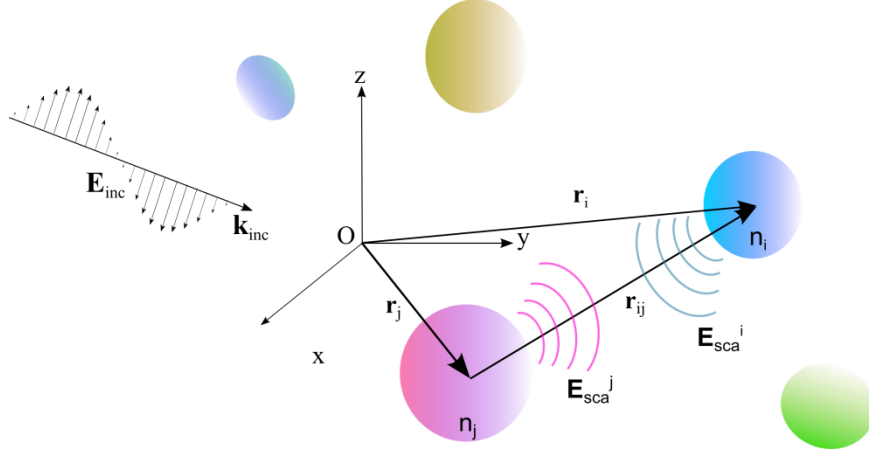


**Figure 1-6.** Schéma de principe d'un détecteur placé dans la direction de propagation de l'onde plane incidente. Illustration issue de [31].

### III.2.e) Particules multiples

Pour déterminer la réponse optique de systèmes de particules en interaction, la méthode T-Matrix décrite pour une particule unique peut être généralisée moyennant une reformulation du problème de diffusion. Nous donnons ici les éléments de base pour appréhender et résoudre le problème de diffusion à plusieurs particules, et de plus amples détails concernant la méthode présentée pourront être trouvés dans des articles traitant de la diffusion de systèmes de particules sphériques [41]–[44].

La géométrie du problème est donnée par la Figure 1-7. Considérons un système de  $N_p$  particules avec  $\mathbf{r}_i$  la position de la  $i^{\text{ème}}$  particule dans le système de coordonnées global centré en  $O$ , et  $n_i$  son indice de réfraction. Ce système est illuminé par une onde plane monochromatique  $\mathbf{E}_{inc} = \mathbf{E}_0 \exp(j\mathbf{k}_{inc} \cdot \mathbf{r})$  se propageant avec une pulsation  $\omega$  dans le milieu ambiant d'indice de réfraction  $n_s$ . Cette onde incidente est polarisée linéairement avec  $E_{0\beta}$  et  $E_{0\alpha}$  les composantes du champ électrique respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, et dirigée selon les angles  $\beta_0$  (le zénith) et  $\alpha_0$  (l'azimut) dans le système de coordonnées global. L'interaction de cette excitation incidente avec les particules génère un champ diffusé à l'extérieur des particules représenté comme la somme des champs diffusés par chacune des particules :  $\mathbf{E}_{sca} = \sum_i \mathbf{E}_{sca}^i$ . Ainsi, le champ total à l'extérieur des particules est la somme des champs incident et diffusé.



**Figure 1-7.** Géométrie du problème de diffusion à plusieurs particules.

Comme dans le cas d'une particule unique, tous les champs électromagnétiques intervenant dans le problème de diffusion sont exprimés en termes de fonctions d'onde sphériques vectorielles :

$$\mathbf{E}_{inc}^i(k_s \mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n a_{mn}^i \mathbf{M}_{mn}^1(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) + b_{mn}^i \mathbf{N}_{mn}^1(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) \quad (1.44)$$

$$\mathbf{E}_{sca}^i(k_s \mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n f_{mn}^i \mathbf{M}_{mn}^3(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) + g_{mn}^i \mathbf{N}_{mn}^3(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) \quad (1.45)$$

où  $\mathbf{E}_{inc}^i$  le champ incident et  $\mathbf{E}_{sca}^i$  le champ diffusé par la  $i^{ème}$  particule sont représentés à l'origine de cette particule, et  $k_s = n_s \omega / c$  est le nombre d'onde du milieu ambiant.

Les coefficients de développement que l'on retrouve dans (1.44) et qui sont caractéristiques de l'onde plane incidente ont les expressions analytiques suivantes, similaires aux coefficients de développement de l'onde incidente dans le cas d'une particule unique à un facteur de phase près.

$$a_{mn}^i = -\frac{4j^n}{\sqrt{2n(n+1)}} \left[ jm \pi_n^m(\beta_0) E_{0\beta} + \tau_n^m(\beta_0) E_{0\alpha} \right] \exp[j(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}_i - m\alpha_0)] \quad (1.46)$$

$$b_{mn}^i = -\frac{4j^n}{\sqrt{2n(n+1)}} \left[ j \tau_n^m(\beta_0) E_{0\beta} + m \pi_n^m(\beta_0) E_{0\alpha} \right] \exp[j(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}_i - m\alpha_0)] \quad (1.47)$$

Selon la décomposition des champs diffusés donnée dans (1.45), la réponse globale du système de particules est entièrement déterminée par les coefficients d'expansion diffusés inconnus de chacune des particules. La résolution du problème de diffusion revient dans ce cas à la détermination de ces jeux de coefficients inconnus. Pour les exprimer en fonction de paramètres connus, nous allons tout d'abord appliquer l'équation de transition à la  $i^{ème}$  particule afin d'y appliquer les conditions aux limites :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{f}^i \\ \mathbf{g}^i \end{pmatrix} = \mathbf{T}_i \begin{pmatrix} \mathbf{p}^i \\ \mathbf{q}^i \end{pmatrix} \quad (1.48)$$

où  $\mathbf{T}_i$  est la matrice de transition de la  $i^{ème}$  particule,  $\mathbf{f}^i$  et  $\mathbf{g}^i$  sont les vecteurs contenant ses coefficients de diffusion,  $\mathbf{p}^i$  et  $\mathbf{q}^i$  sont les vecteurs contenant les coefficients de développement du champ total excitant cette particule exprimée sous forme de fonctions d'onde régulières :

$$\mathbf{E}_{exc}^i(k_s \mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n p_{mn}^i \mathbf{M}_{mn}^1(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) + q_{mn}^i \mathbf{N}_{mn}^1(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) \quad (1.49)$$

Ce champ d'excitation inclut à la fois le champ incident et la contribution des champs diffusés par toutes les autres particules.

Dans le cas de particules sphériques, la matrice de transition est, comme nous l'avons vu précédemment, diagonale, avec les coefficients de Lorentz-Mie  $a_n^i$  and  $b_n^i$  comme éléments. Dans ce cas, l'équation de transition (1.48) est simplifiée :

$$\begin{cases} f_{mn}^i = -b_n^i p_{mn}^i \\ g_{mn}^i = -a_n^i q_{mn}^i \end{cases} \quad (1.50)$$

avec

$$a_n^i = \frac{k_s^2 \tilde{j}_n(k_s R_i) j_n(k_i R_i) - k_s^2 j_n(k_s R_i) \tilde{j}_n(k_i R_i)}{k_s^2 \tilde{h}_n^{(1)}(k_s R_i) j_n(k_i R_i) - k_s^2 h_n^{(1)}(k_s R_i) \tilde{j}_n(k_i R_i)} \quad (1.51)$$

$$b_n^i = \frac{\tilde{j}_n(k_s R_i) j_n(k_i R_i) - j_n(k_s R_i) \tilde{j}_n(k_i R_i)}{\tilde{h}_n^{(1)}(k_s R_i) j_n(k_i R_i) - h_n^{(1)}(k_s R_i) \tilde{j}_n(k_i R_i)} \quad (1.52)$$

où  $R_i$  est le rayon de la  $i^{ème}$  particule et  $k_i = n_i \omega / c$  son nombre d'onde.

Afin de dériver les équations d'interaction reliant entre eux les coefficients de diffusion du système, les coefficients relatifs au champ d'excitation de la  $i^{ème}$  particule (1.49) sont exprimés en fonction des coefficients de l'onde incidente et des coefficients de diffusion des autres particules ré-exprimés dans le système de coordonnées centré en  $\mathbf{r}_i$  de la particule excitée. Pour cela, le théorème d'addition pour les fonctions d'onde sphériques vectorielles [45] permet d'exprimer les champs radiatifs centrés en  $\mathbf{r}_j$  sous forme d'ondes régulières centrées en  $\mathbf{r}_i$  :

$$\begin{cases} \mathbf{M}_{mn}^3(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l A_{mnkl}^{ij} \mathbf{M}_{kl}^1(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) + B_{mnkl}^{ij} \mathbf{N}_{kl}^1(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) \\ \mathbf{N}_{mn}^3(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=-l}^l B_{mnkl}^{ij} \mathbf{M}_{kl}^1(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) + A_{mnkl}^{ij} \mathbf{N}_{kl}^1(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) \end{cases} \quad |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| < |\mathbf{r}_{ij}| \quad (1.53)$$

où  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ . Ces relations peuvent être écrites sous forme d'une équation matricielle

$$\begin{pmatrix} \mathbf{M}_{mn}^3(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)) \\ \mathbf{N}_{mn}^3(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)) \end{pmatrix} = \mathbf{H}^{ij} \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{kl}^1(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) \\ \mathbf{N}_{kl}^1(k_s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) \end{pmatrix} \quad (1.54)$$



avec  $\mathbf{H}^{ij}$  la matrice de translation. Les coefficients d'excitation de la  $i^{\text{ème}}$  particule peuvent donc être exprimés en utilisant le théorème d'addition (1.53) dans le développement du champ diffusé (1.45). Nous obtenons ainsi

$$\begin{pmatrix} \mathbf{p}^i \\ \mathbf{q}^i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}^i \\ \mathbf{b}^i \end{pmatrix} + \sum_{i \neq j} (\mathbf{H}^{ij})^T \begin{pmatrix} \mathbf{f}^j \\ \mathbf{g}^j \end{pmatrix} \quad (1.55)$$

où  $(\mathbf{H}^{ij})^T$  est la transposée de la matrice de translation. Les éléments  $A_{mnkl}^{ij}$  et  $B_{mnkl}^{ij}$  de la matrice de translation sont donnés sous forme analytique par [42] :

$$\begin{aligned} A_{mnkl}^{ij} &= -j^{l-n} (-1)^k \frac{\sqrt{2(2n+1)(2l+1)}}{2} \sum_{w=|n-l|}^{n+l} j^w \frac{1}{\sqrt{2w+1}} \psi_{mn}^3(k\mathbf{r}_{ij}) C_{mn,-kl}^w C_{ln,-l}^w \left[ 1 + (-1)^{n+l-w} \right] \\ B_{mnkl}^{ij} &= -j^{l-n} (-1)^k \frac{\sqrt{2(2n+1)(2l+1)}}{2} \sum_{w=|n-l|}^{n+l} j^w \frac{1}{\sqrt{2w+1}} \psi_{mn}^3(k\mathbf{r}_{ij}) C_{mn,-kl}^w C_{ln,-l}^w \left[ -1 + (-1)^{n+l-w} \right] \end{aligned} \quad (1.56)$$

où  $C_{mnkl}^w$  sont les coefficients de Clebsch-Gordan.

Finalement, les équations d'interaction reliant l'ensemble des coefficients de développement sont obtenues en insérant l'expression des coefficients d'excitation (1.55) dans l'équation de transition (1.48), menant après réarrangement à la relation

$$\begin{pmatrix} \mathbf{f}^i \\ \mathbf{g}^i \end{pmatrix} - \mathbf{T}_i \sum_{i \neq j} (\mathbf{H}^{ij})^T \begin{pmatrix} \mathbf{f}^j \\ \mathbf{g}^j \end{pmatrix} = \mathbf{T}_i \begin{pmatrix} \mathbf{a}^i \\ \mathbf{b}^i \end{pmatrix} \quad (1.57)$$

Ces équations d'interaction, une fois appliquées à toutes les particules, forment un système linéaire d'équations représentant le problème de diffusion avec les coefficients de diffusion comme inconnues. En pratique, toutes les expansions sont tronquées à un ordre  $n_{\max} = N$ , et nous utilisons principalement la méthode itérative GMRES [46] pour résoudre le système (1.57).

Une fois la solution du problème de diffusion trouvée, une façon pratique de caractériser la réponse du système de particules est de considérer ses sections efficaces optiques [47]. En appliquant le théorème optique au système de particules, la section efficace d'extinction est exprimée comme étant la somme des extinctions partielles de chacune des particules :

$$C_{ext} = \sum_i C_{ext}^i = -\frac{\pi}{k_s^2 |\mathbf{E}_0|^2} \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{n=1}^N \sum_{m=-n}^n \text{Re}(a_{mn}^{i*} f_{mn}^i + b_{mn}^{i*} g_{mn}^i) \quad (1.58)$$

Cette quantité sera utilisée par la suite pour caractériser les couplages entre particules métalliques.

Contrairement à la section efficace d'extinction, la section efficace de diffusion ne peut pas être calculée à partir de la contribution de chacune des particules. Il est alors nécessaire de déterminer le champ diffusé par le système complet. Pour ce faire, nous définissons le champ total diffusé par le système  $\mathbf{E}_{sca}^T(\mathbf{r})$  selon un développement en termes de fonctions d'onde vectorielles centrées sur l'origine du système de coordonnées global :

$$\mathbf{E}_{sca}^T(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n f_{mn}^T \mathbf{M}_{mn}^3(k_1 \mathbf{r}) + g_{mn}^T \mathbf{N}_{mn}^3(k_1 \mathbf{r}) \quad (1.59)$$

Ce développement est valable dans le domaine de l'espace extérieur au système de particules, et plus précisément à l'extérieur de la plus petite sphère centrée sur l'origine et contenant toutes les particules. Les coefficients de développement de l'onde diffusée par le système sont déterminés à partir des coefficients de diffusion de chacune des particules, translatées de leur système de coordonnées initiales au centre du système global :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{f}^T \\ \mathbf{g}^T \end{pmatrix} = \sum_i (\mathbf{H}^{Oj}) \begin{pmatrix} \mathbf{f}^i \\ \mathbf{g}^i \end{pmatrix} \quad (1.60)$$

Le développement (1.59) permet de considérer le champ lointain diffusé par le système comme provenant d'une particule unique centrée sur l'origine  $O$ . Ainsi par analogie avec le calcul des sections efficaces dans le cas d'une particule, la section efficace de diffusion du système pourra être exprimée en fonction des coefficients de diffusion du système :

$$C_{sca} = \frac{\pi}{k_1^2 |\mathbf{E}_0|^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left( |f_{mn}^T|^2 + |g_{mn}^T|^2 \right) \quad (1.61)$$

Nous pouvons noter ici que la section efficace d'extinction du système peut également être calculée à partir des coefficients de diffusion du système par la relation :

$$C_{ext} = -\frac{\pi}{k_1^2 |\mathbf{E}_0|^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \text{Re} \left( f_{mn}^T a_{mn}^{T*} + g_{mn}^T b_{mn}^{T*} \right) \quad (1.62)$$

où  $a_{mn}^T$  et  $b_{mn}^T$  sont les coefficients de développement de l'onde incidente exprimés dans le système de coordonnées global. De même que dans le cas d'une particule unique, la section efficace d'absorption du système est déduite en retranchant la valeur de la section efficace de diffusion à celle d'extinction.

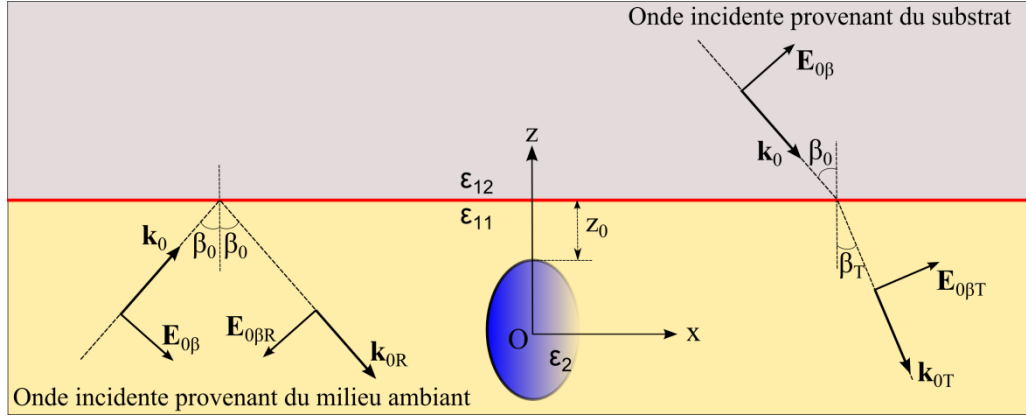
### III.2.f) Prise en compte d'un substrat

Une autre extension de la méthode T-Matrix permet de considérer la présence d'un dioptré plan à proximité d'une particule, comme illustré dans la Figure 1-8. L'approche proposée consiste alors à considérer le champ diffusé par cette particule comme résultant de son interaction avec l'ensemble des champs incidents, composés de l'onde plane incidente, de cette même onde plane réfléchie sur l'interface, et également de l'onde diffusée par la particule et réfléchie sur le dioptré. Ainsi, le problème de diffusion peut s'écrire formellement de la façon suivante :

$$\mathbf{f} = \mathbf{T}(\mathbf{a}^0 + \mathbf{a}^R + \mathbf{R}\mathbf{f}) \quad (1.63)$$

où  $\mathbf{f}$  est le vecteur des coefficients d'expansion de l'onde diffusée par la particule,  $\mathbf{a}^0$  et  $\mathbf{a}^R$  sont respectivement les coefficients d'expansion de l'onde plane incidente et de l'onde plane incidente réfléchie sur l'interface plane.  $\mathbf{T}$  est la matrice de transition de la particule et  $\mathbf{R}$  la matrice de réflexion permettant d'exprimer l'onde diffusée réfléchie par le dioptré. Le calcul de cette matrice de réflexion constitue l'étape cruciale pour la résolution du problème. Des

approches initiées par Videen [48] pour des sphères ainsi que par Wriedt et Doicu [49] pour des particules non-sphériques, ont permis d'établir des expressions analytiques des éléments de la matrice  $R$ , à partir des fonctions d'onde sphériques vectorielles représentées sous forme d'intégrales sur des ondes planes.



**Figure 1-8.** Géométrie du problème de diffusion d'une particule proche d'un substrat.

#### ***IV. Résonances plasmon de surface localisées***

L'ensemble des méthodes présentées dans la partie précédente sont utilisées pour caractériser la réponse optique de nanoparticules. L'interaction de la lumière avec ces nanoparticules et le processus de diffusion qui en découle sont fortement dépendants de la nature du matériau composant la ou les particules considérées. Pour des particules métalliques, la réponse sera fortement conditionnée par la structure électronique du métal et son interaction avec le champ électrique de l'onde électromagnétique incidente, caractérisée par la permittivité diélectrique du matériau. Dans le cas de certains métaux, une réponse résonante des nanoparticules peut apparaître à certaines fréquences d'excitation, se caractérisant par une amplification de l'énergie absorbée ainsi que par un champ diffusé particulièrement exalté localement autour de la particule. Ces résonances, appelées résonances plasmon de surface localisées, ont trouvé au fil des années un nombre toujours croissant d'applications dans des domaines très variés allant de la détection d'espèces biologiques et chimiques [50], [51] à la nano-photonique [52]. Nous nous proposons dans cette partie de passer en revue les processus physiques à l'origine des résonances plasmon ainsi que les principaux paramètres influençant ces résonances.

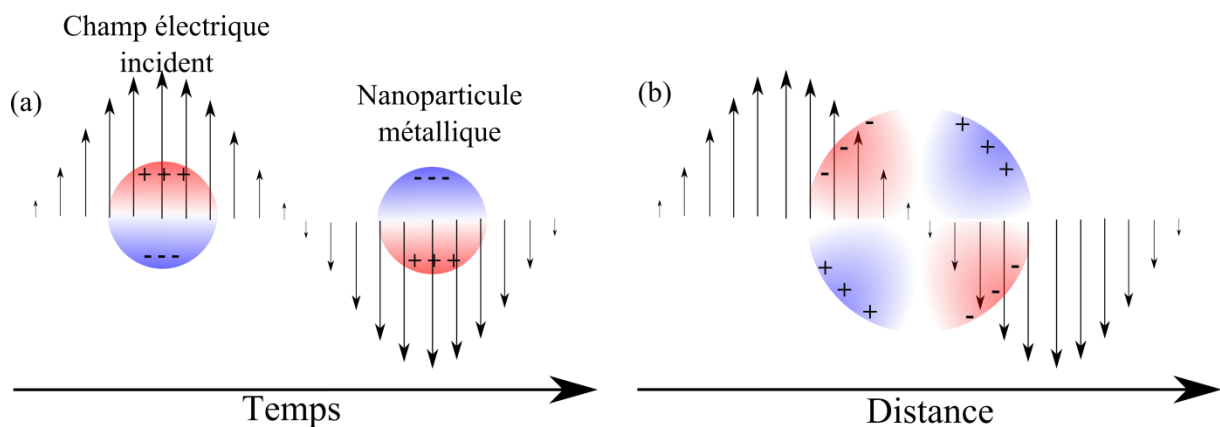
##### ***IV.1. Principe physique***

Comme nous l'avons détaillé dans la partie consacrée à la modélisation de la permittivité diélectrique des métaux, le modèle classique de Drude-Sommerfeld suppose une oscillation des électrons de conduction du métal forcée par le champ électrique incident. Dans le cas de particules dont les dimensions sont typiquement inférieures à la longueur d'onde, l'ensemble de ses électrons interagissent avec l'onde incidente. Pour certains métaux et à certaines

fréquences de l'onde incidente, les charges libres de la particule peuvent osciller de façon résonante. Ce phénomène donne lieu aux résonances plasmons de surface localisées, caractérisées par une forte exaltation de la réponse optique de la nanoparticule que ce soit en termes d'absorption ou de diffusion de l'énergie électromagnétique fournie par l'onde incidente.

Pour illustrer le concept de résonance plasmon au sein d'une nanoparticule, considérons tout d'abord une particule de taille très inférieure à celle de la longueur d'onde, comme schématisée Figure 1-9(a). Dans ce cas, le champ électrique peut être considéré à tout instant comme uniforme dans toute la particule et à la fréquence de résonance, les charges de la particule oscilleront à la manière d'un dipôle. Ce mode de résonance, appelé mode dipolaire, sera considéré comme le mode fondamental de résonance d'une nanoparticule. En considérant maintenant une particule plus grande (Figure 1-9(b)), l'onde incidente pourra se coupler avec des oscillations de charges réparties de façon plus complexe sur la surface de la particule.

De façon générale, différents modes de résonance peuvent être excités sur une même particule, chacun de ces modes étant caractérisé par une fréquence de résonance propre. Le nombre de modes ainsi que leur position spectrale sont fortement liés à différents paramètres comme la géométrie de la particule, le matériau la composant, la nature de son milieu environnant ou bien le couplage électromagnétique avec d'autres particules résonantes. Nous proposons dans le prochain paragraphe de décrire succinctement les effets de ces différents paramètres.



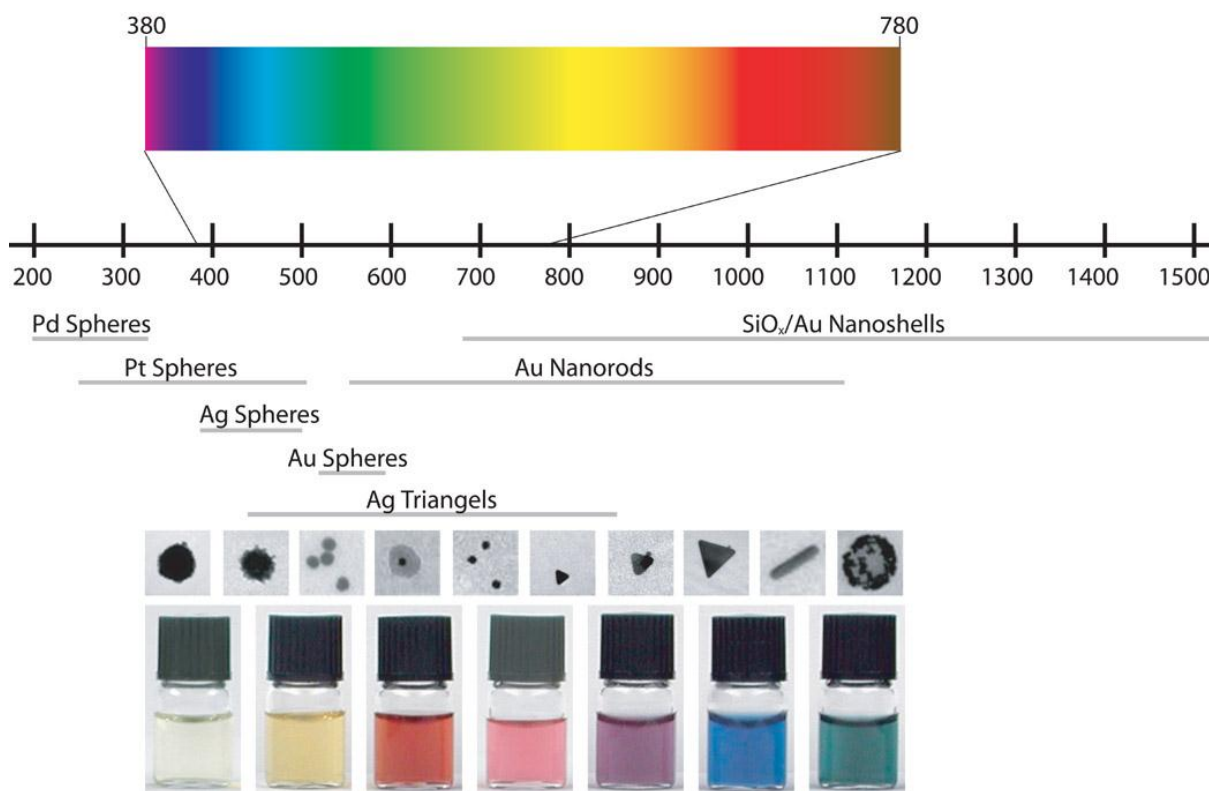
**Figure 1-9.** Illustration de la résonance (a) dipolaire dans le cas d'une particule de dimension négligeable devant la longueur d'onde incidente et (b) multipolaire pour une particule de dimension plus élevée.

#### **IV.1. Influence de divers paramètres**

##### **IV.1.a) Nature du matériau**

Comme la structure électronique du métal constituant la particule est primordiale dans l'apparition des résonances plasmon, les propriétés résonantes apparaîtront dans des domaines

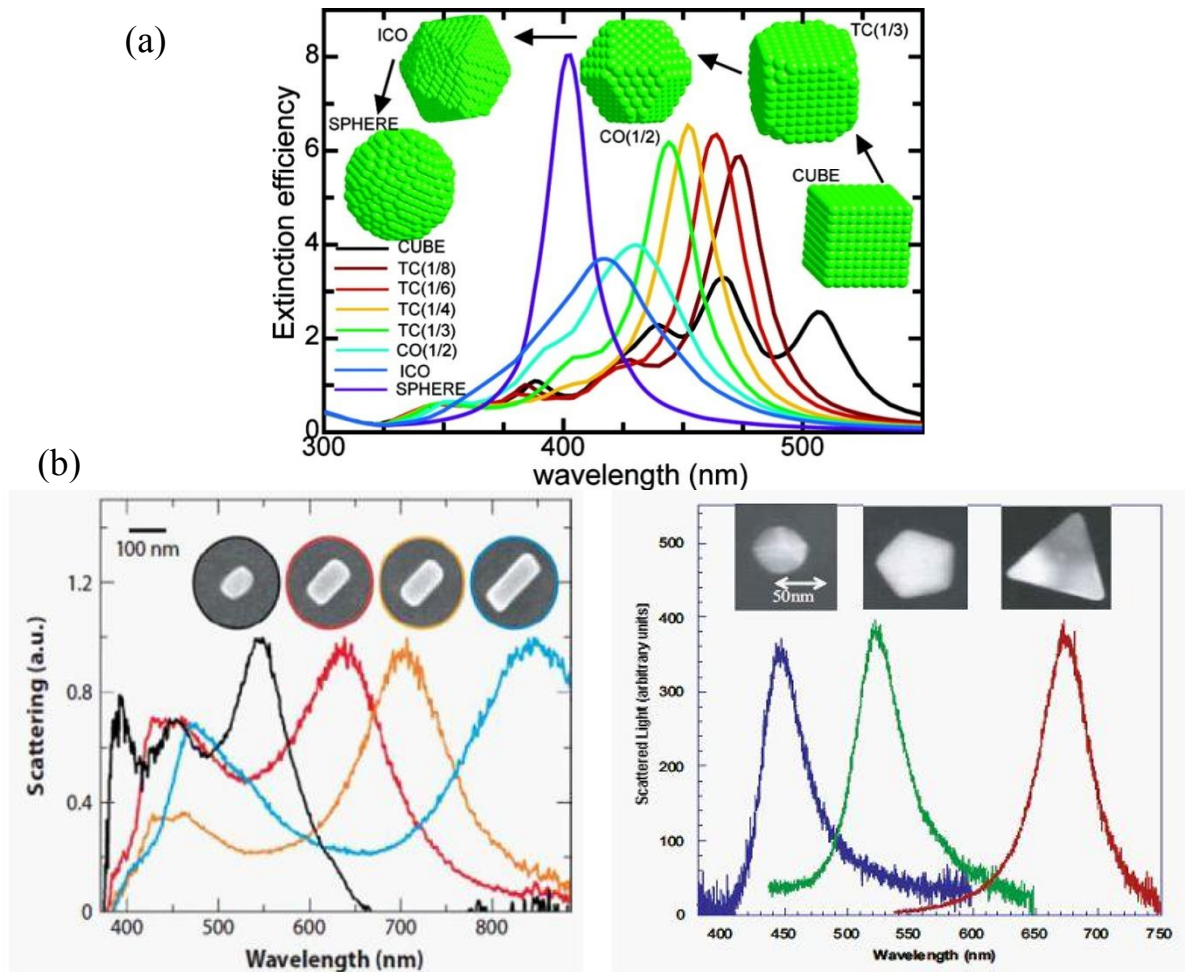
spectraux différents selon la nature du métal. Certains matériaux sont apparus comme particulièrement intéressants du fait de l'apparition de résonances dans le spectre visible (Figure 1-10). Ainsi les particules d'or et d'argent [53], qui ont été utilisées dès l'Antiquité pour leurs propriétés chromiques particulières, font l'objet encore aujourd'hui d'une utilisation intensive dans le domaine de la plasmonique [54].



**Figure 1-10.** Domaines spectraux d'apparition des résonances plasmon pour quelques métaux et quelques géométries de particule, issu de [55].

#### **IV.1.b) Géométrie des particules**

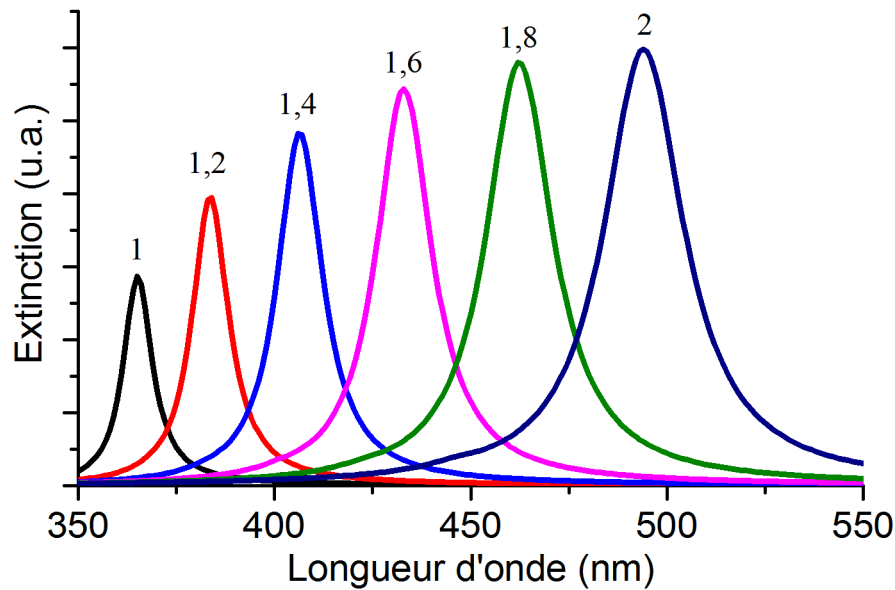
En plus de la nature des nanoparticules, leur géométrie (taille et forme) affecte de façon très marquée leurs modes de résonance [56], [57]. Ainsi les modes d'oscillation des charges libres de la particule sont très dépendants de la morphologie de la particule considérée et des variations parfois même minimes dans la géométrie de la particule entraînent des variations dans la nature des modes excités ainsi que dans leur position spectrale. La géométrie des particules joue donc un rôle prépondérant dans bon nombre d'applications puisqu'elle permet d'ajuster la position des résonances plasmon (Figure 1.11).



**Figure 1-11.** (a) Spectres théoriques d'extinction pour des particules d'argent allant d'une forme cubique à sphérique, issus de [57]. (b) Spectres expérimentaux de diffusion de particules d'argent en fonction de leur forme, issus de [58].

#### IV.1.c) Milieu environnant

Les propriétés optiques de l'environnement proche des particules métalliques jouent également un rôle important dans leur comportement résonant puisque les interactions à l'origine de ces résonances ont principalement lieu au voisinage de l'interface entre la particule et le milieu extérieur. Plus particulièrement, un changement croissant de l'indice de réfraction induit un décalage dans le rouge de la position des bandes de résonances plasmon d'une particule [59], [60], comme illustré dans la Figure 1-12 pour des sphères d'argent.



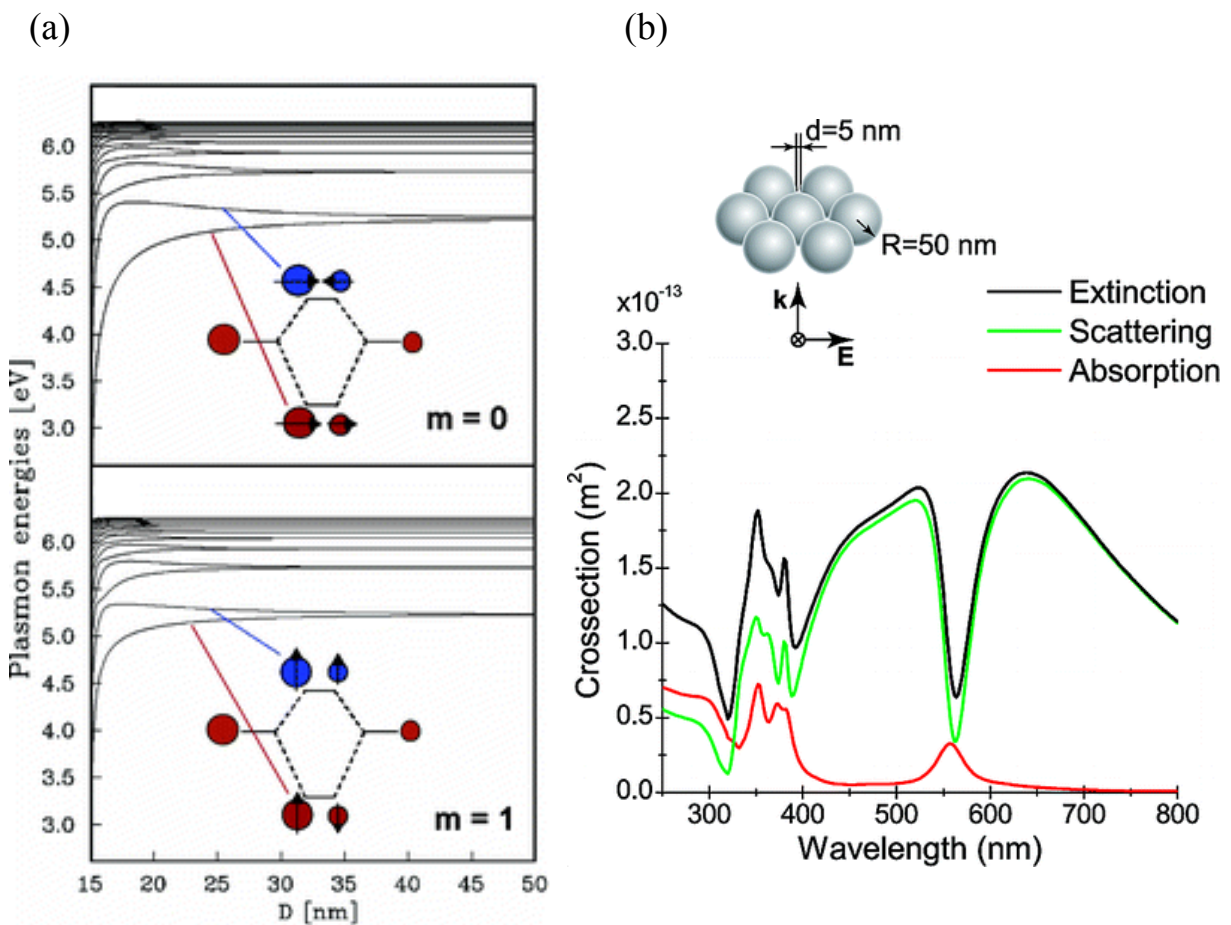
**Figure 1-12.** Spectres d'extinction théoriques de sphères d'argent de 20 nm de diamètre en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant.

#### **IV.1.d) Couplage inter-particules**

Des effets particulièrement intéressants peuvent apparaître lorsque deux particules métalliques (ou plus) se présentent dans une configuration permettant un couplage de leurs modes de résonance [61], [62]. De manière générale, des configurations complexes de particules peuvent être décrites grâce à la théorie d'hybridation, développée par Prodan et Nordlander [63]–[65], qui montre que les résonances globales du système résultent de la combinaison des modes de résonance issus de chacune des particules, formant alors des modes hybrides à l'image des orbitales moléculaires formées à partir de la combinaison des orbitales atomiques. Dans le cas simple de deux sphères en interaction, les modes dipolaires hybrides apparaissent comme des configurations liantes et anti-liantes des modes dipolaires de chacune des deux sphères, comme illustré par la Figure 1-13(a). Ainsi, dans le cas des modes caractérisés par des moments dipolaires dirigés parallèlement à l'axe du dimère (cas  $m = 0$ ), les modes hybrides se distinguent par des relations de phase différentes entre les dipôles formés par chacune des particules. Dans le cas d'oscillations en phase, les moments dipolaires instantanés sont orientés dans le même sens. Cette configuration est attractive, et l'énergie d'excitation de ce mode ainsi formé décroît avec la distance inter-particules (et donc avec la force de couplage entre les deux particules). Nous parlons dans ce cas d'état liant du système. A l'inverse, le mode hybride formé par des dipôles oscillant en opposition de phase est une configuration répulsive du système, et constitue un état anti-liant avec une énergie d'excitation supérieure à celle du mode liant. Un raisonnement similaire peut être effectué pour les modes caractérisés par des moments dipolaires orientés perpendiculairement à l'axe du dimère (cas  $m = 1$ ), à la différence que l'état liant est formé par les dipôles oscillant en opposition de phase et l'état anti-liant par ceux oscillant en phase.



Depuis le milieu des années 2000, les résonances de type Fano qui apparaissent dans certains systèmes [66]–[68] attirent une attention toute particulière. Ce type de résonance, attribuée généralement à des interférences destructives entre deux modes de largeurs spectrales différentes, est principalement caractérisé par une forme de résonance asymétrique, de largeur spectrale relativement fine et présentant l'intérêt d'être plus sensible au milieu extérieur qu'une résonance plasmon classique. A titre d'exemple, la Figure 1-13(b) illustre la forme spectrale d'une résonance Fano produite par une structure d'argent de type oligomère, composée d'une particule centrale entourée de six autres particules. La résonance Fano apparaît dans ce cas comme un creux spectralement étroit dans les spectres d'extinction et de diffusion, centré à une longueur d'onde d'environ 560 nm. Il est à remarquer ici que cette résonance Fano s'accompagne d'une bande de résonance apparaissant dans le spectre d'absorption.



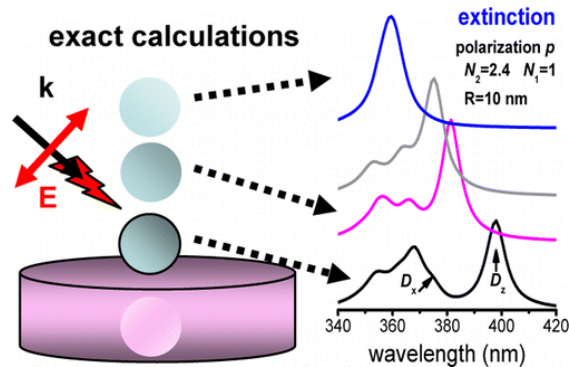
**Figure 1-13.** (a) Energie des différents modes hybrides d'un couple de particules d'or sphériques en fonction de la distance les séparant, issu de [65]. (b) Résonance Fano apparaissant dans un heptamère d'or, issu de [69].

#### IV.1.e) Effet d'un substrat

Un dernier effet pouvant influencer les résonances plasmon d'une particule est la présence d'un substrat à proximité de cette particule. Cet effet est d'autant plus important à considérer



qu'un bon nombre de techniques de lithographie permettant d'inscrire des nanoparticules métalliques aboutissent à des structures déposées sur des substrats de type verre. Ainsi une particule prise dans l'espace libre verra ses résonances globalement décalées vers le rouge en présence d'un substrat (comme montré dans la Figure 1-14), et présentera une anisotropie de sa réponse en fonction de la polarisation de l'onde incidente, pour une incidence non normale à la surface du substrat [70]–[72]. Cet effet peut être interprété comme l'interaction de la particule avec son propre champ diffusé, qui peut être vu comme le champ produit par une particule image située dans le substrat.



**Figure 1-14.** Effet de la proximité d'un substrat sur les résonances plasmon d'une particule d'argent sphérique, issu de [72].

## V. Conclusion

Nous avons pu voir au cours de ce chapitre comment la permittivité des nanoparticules métalliques pouvait être représentée à partir du modèle de l'électron libre de Drude-Sommerfeld, modifié afin de tenir compte des effets de confinement des électrons. Nous avons ensuite décrit quelques méthodes parmi les plus utilisées permettant de traiter le problème de diffusion de la lumière par une ou plusieurs particules. L'accent a été mis sur la méthode T-Matrix qui sera utilisée dans le reste de notre étude. Enfin, le phénomène de résonance plasmon a pu être introduit, de son origine liée à une excitation résonante des électrons libres des nanoparticules aux divers paramètres morphologiques ou environnementaux influençant le nombre et la position spectrale de ces résonances.

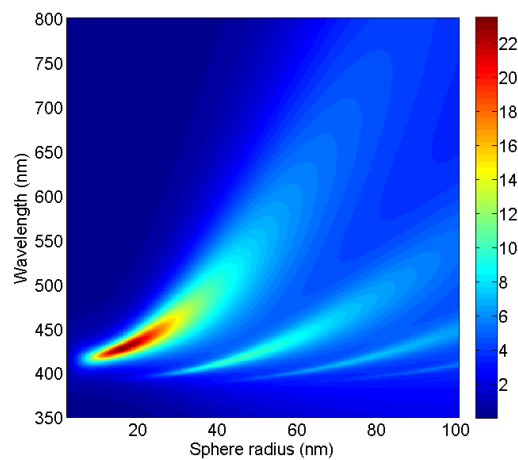
Sur la base des notions abordées, le prochain chapitre propose une étude théorique des résonances plasmons. L'évolution des différentes caractéristiques de résonance, comme la position ou la largeur spectrale, sera étudiée dans diverses configurations allant d'une particule unique à un ensemble restreint de particules couplées.



## Chapitre 2 : Etude théorique et numérique des modes de résonance et des effets de couplage entre particules métalliques

### I. Introduction

Les résonances plasmon induites par l'excitation électromagnétique de nanoparticules métalliques sont de façon générale caractérisées par la présence de bandes de résonances dans la réponse spectrale de ces nanoparticules. Ici, le terme de réponse spectrale fait référence de façon générale à l'une des quantités physiques caractérisant la façon dont les nanoparticules diffusent la lumière, incluant le champ proche ou lointain, l'une des sections efficaces optiques, etc. Chacune des bandes de résonance, correspondant à un mode particulier, est caractérisée par une position (la pulsation à son maximum) ainsi que par une largeur spectrale. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ces caractéristiques spectrales sont fortement dépendantes de la géométrie des particules considérées ainsi que de leur environnement. A titre d'exemple, la Figure 2-1 donne le spectre d'extinction d'une sphère d'argent unique en fonction de son rayon. L'évolution des différentes bandes de résonance se traduit (de façon plus ou moins marquée selon le mode considéré) par un décalage dans le rouge de la position de résonance ainsi que par un élargissement des bandes à mesure que le rayon de la sphère augmente.



**Figure 2-1.** Efficacité d'extinction d'une sphère d'argent en fonction de son rayon et de la longueur d'onde d'excitation.

De façon générale, la réponse optique de nanoparticules métalliques est très largement dominée par les bandes de résonances plasmon. Dans le cadre d'une étude de l'évolution spectrale de ces différentes bandes en fonction de certains paramètres géométriques ou environnementaux, il peut être plus commode de traiter uniquement avec les paramètres de résonance (position et largeur) plutôt que de considérer la totalité des spectres optiques. Différentes méthodes permettent de remonter à ces paramètres, basées sur la théorie de Mie pour les sphères[73], [74], les valeurs propres des intégrales de surface[75], ou bien la théorie d'hybridation pour des systèmes plus complexes[63], [64]. Nous nous proposons ici d'introduire une méthode originale permettant d'extraire de façon précise les paramètres de

résonance à partir de la réponse optique d'une particule obtenue à partir de la méthode T-Matrix et sa généralisation à des multi-particules (cf. Chapitre 1). L'objectif principal de ce développement est de fournir un outil numérique efficace et flexible pour la caractérisation de résonance de manière générale, et à celle des résonances plasmon en particulier.

Dans ce chapitre, nous traiterons tout d'abord le cas simple de particules uniques. Une méthode d'extraction des caractéristiques de résonance, développée lors d'études précédentes et adaptée au cas de résonances spectrales uniques, sera détaillée. Nous montrerons ainsi que chacun des coefficients de développement de l'onde diffusée par la particule, donnés par la méthode T-Matrix, présente une résonance unique. La combinaison des coefficients ayant leur résonance à une pulsation commune forme alors les différents modes de résonance de la particule. L'approche considérée est basée sur une représentation analytique de chacun des coefficients de diffusion liés aux résonances plasmons de la nanoparticule sous forme d'une fonction singulière de la pulsation. Cette fonction singulière est caractérisée par une amplitude et une pulsation propre complexe donnant la position et la largeur spectrales de la résonance correspondante. Un algorithme efficace est alors proposé afin d'extraire ces paramètres en discrétisant la réponse optique de la particule. Une approche phénoménologique sera dérivée de la représentation analytique des résonances afin de décrire le comportement des modes de résonance vis-à-vis d'une excitation incidente quelconque (pouvant par exemple correspondre à une impulsion de courte durée ou bien une radiation continue). La méthode d'extraction est ensuite appliquée au cas concret de particules sphériques et sphéroïdales d'argent pour la caractérisation de leurs différents modes de résonances.

Suite à l'étude de particules uniques, nous aborderons le cas plus général de particules en interaction afin d'étudier les effets d'un couplage fort entre elles. Notre approche ne sera plus basée sur les coefficients de développement du champ diffusé par chacune des particules, mais sur leur contribution individuelle à la section efficace d'extinction totale du système étudié. Les spectres d'extinction présentant généralement plusieurs bandes de résonance, nous étendrons la méthode d'extraction au cas de résonances multiples par une représentation analytique de l'extinction où chaque résonance est représentée par une fonction singulière contribuant à l'extinction totale du système. L'approche phénoménologique sera également étendue au couplage entre deux modes, qui se traduira par l'apparition de deux modes dits hybrides dont la position spectrale dépendra de la force de couplage entre les particules. Le cas concret de dimères sera étudié, menant à l'identification et à la caractérisation des différents modes hybrides. Notre méthode sera également appliquée à un système plus complexe constitué de dimères couplés présentant des résonances de type Fano dans leur spectre d'extinction.

## ***II. Analyse des résonances plasmon d'une particule unique***

Dans cette section, nous établissons la méthode d'extraction permettant de déterminer les différents paramètres de résonance (position, largeur et amplitude). Nous montrerons ensuite que la représentation analytique des résonances plasmons permet d'établir une équation phénoménologique simple décrivant leur comportement physique. Enfin, cette méthode d'extraction sera appliquée aux différents modes de résonance de particules sphériques ou sphéroïdales. Le but de cette étude est à la fois d'étudier le comportement des différents

modes de résonance d'une particule unique en fonction de sa taille et de sa forme, mais également de démontrer l'applicabilité de notre méthode à des géométries plus complexes.

## II.1. Méthode d'extraction des paramètres de résonance

Si l'on rappelle l'expression du champ diffusé par une particule telle qu'elle est donnée par la méthode T-Matrix

$$\mathbf{E}_{sca}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n f_{mn} \mathbf{M}_{mn}^3(k_1 \mathbf{r}) + g_{mn} \mathbf{N}_{mn}^3(k_1 \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

nous poserons l'hypothèse que la totalité des informations relatives aux résonances plasmons sont contenues dans les coefficients d'expansion  $g_{mn}$  correspondant aux modes dits TM (ou modes électriques) de l'onde diffusée par la particule. Par analogie aux modes TE et TM rencontrés dans le cas d'ondes planes, les modes TM désignent ici l'ensemble des harmoniques contribuant à la composante radiale du champ électrique de l'onde diffusée sur une surface sphérique, par opposition aux modes dits TE où seuls les composantes parallèles à cette surface sont non nulles. Au vu des expressions des fonctions d'ondes vectorielles (1.22) et (1.23), les fonctions  $\mathbf{N}_{mn}^3$  pondérées par les coefficients de développement  $g_{mn}$  correspondent aux modes TM (et les fonctions  $\mathbf{M}_{mn}^3(k_1 \mathbf{r})$  pondérées par les coefficients  $f_{mn}$  correspondent aux modes TE). Les modes TM sont également désignés comme des modes électriques. Cette dénomination se justifie par le fait que la combinaison des harmoniques à  $n=1$  contribue à un rayonnement de type dipôle électrique de la particule, celle des harmoniques à  $n=2$  contribue à un rayonnement de type quadripôle électrique, et ainsi de suite. De la même manière, les modes TE désignent des modes magnétiques dans le sens où la combinaison des harmoniques à  $n=1$  contribue à un rayonnement de type dipôle magnétique, etc.

Les résonances plasmons correspondent donc selon notre hypothèse aux modes électriques diffusés par la particule. Cela peut être justifié en considérant tout d'abord le cas de particules sphériques. En effet pour de telles particules, nous considérons (par analogie avec les plasmons de surface), que les résonances plasmons sont excitées par les modes TM de l'onde incidente, soit par les harmoniques pondérées par les coefficients  $b_{mn}$  de l'onde incidente donnée dans (1.24). Pour des sphères, seuls les modes électriques de l'onde diffusée sont excités par les modes TM de l'onde incidente. Ainsi, les résonances plasmons sont donc contenues dans les seuls coefficients d'expansion de ces modes électriques. Dans le cas de particules non-sphériques, nous considérerons également que seuls les modes électriques contribuent aux résonances plasmons. En pratique, il a été vérifié que la contribution des modes magnétiques aux spectres de diffusion, d'absorption et d'extinction d'une particule métallique est largement négligeable devant la contribution des modes électriques.

Nous pouvons noter ici que si des nanoparticules métalliques présentent uniquement des résonances de leurs modes électriques correspondant aux résonances plasmons, certaines particules diélectriques ou semi-conductrices (comme le silicium) présentent des résonances de type magnétiques et électriques dans leur spectre d'extinction. Ainsi ces particules peuvent rayonner comme des dipôles (ou multi-pôles) électriques (caractérisé par une résonance des

coefficients d'expansion des modes électriques  $g_{mn}$  ou magnétiques (avec une résonance dans les coefficients des modes magnétiques  $f_{mn}$ ).

L'idée de base de la méthode d'extraction consiste dès lors d'exprimer chacun des coefficients de développement liés aux résonances plasmon sous forme d'une fonction singulière de la pulsation

$$g_{mn}(\omega) = \frac{p_{mn}}{\omega - \omega_{mn}} + \sum_{k=0}^{\infty} q_{mnk} \omega^k \quad (2.2)$$

Cette représentation présume que chacun des coefficients considérés contient une résonance, caractérisée par la partie singulière avec la pulsation à valeur complexe complexe  $\omega_{mn}$  et l'amplitude  $p_{mn}$  de la résonance plasmon. La partie réelle de  $\omega_{mn}$  correspond à la position spectrale de la résonance alors que sa partie imaginaire correspond à sa largeur à mi-hauteur.

Un algorithme efficace a été développé précédemment [76], [77] pour calculer de façon précise chacune des amplitudes et pulsation complexe, et ce en filtrant la partie régulière de l'expression (2.2). L'idée générale de l'algorithme peut se résumer de la façon suivante : tout d'abord nous effectuons une dérivation numérique (par rapport à la pulsation) d'ordre N de l'équation (2.2), avec N suffisamment grand pour que la partie régulière soit annulée. Ceci fait, nous pouvons calculer la pulsation complexe de résonance ainsi que son amplitude. La dérivation numérique est effectuée en discrétisant la réponse de la particule en utilisant N pulsations autour de la position de résonance et en appliquant l'opérateur de différences finies de Newton sur le système obtenu en considérant (2.2) pour chaque point. Finalement, les paramètres de résonance sont exprimés en fonction des valeurs des coefficients de développement calculées à quelques pulsations seulement.

Plus formellement, cette méthode est décrite de la façon suivante. Nous décomposons en premier lieu l'équation (2.2) en N+1 équations linéaires en prenant N+1 différentes valeurs (réelles) de la pulsation  $\omega_i$ . En multipliant chaque équation par  $\omega_i - \omega_{mn}$ , cela donne

$$(\omega_i - \omega_{mn})g_{mn}(\omega_i) = p_{mn} + \sum_{k=0}^{\infty} q_{mnk}(\omega_i - \omega_{mn})\omega_i^k \quad (2.3)$$

Appliquons maintenant l'opérateur de différences finies de Newton d'ordre N+1 sur le premier membre de (2.3). Cet opérateur peut être écrit sous la forme suivante (voir Annexe)

$$\sum_{i=0}^N \frac{(\omega_i - \omega_{mn})g_{mn}(\omega_i)}{\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N (\omega_i - \omega_j)} \approx 0 \quad (2.4)$$

Cette dernière expression nous permet de spécifier la pulsation de résonance

$$\omega_{mn} = \frac{\sum_{i=0}^N \frac{\omega_i g_{mn}(\omega_i)}{\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N (\omega_i - \omega_j)}}{\sum_{i=0}^N \frac{g_{mn}(\omega_i)}{\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N (\omega_i - \omega_j)}} \quad (2.5)$$

Si nous revenons maintenant sur la relation (2.2) multipliée par  $\omega - \omega_{mn}$  en prenant la forme de Lagrange du membre de gauche :

$$(\omega - \omega_{mn})g_{mn}(\omega) = \sum_{i=0}^N (\omega_i - \omega_{mn})g_{mn}(\omega_i) \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N \frac{\omega_{mn} - \omega_j}{\omega_i - \omega_j} \quad (2.6)$$

nous obtenons dans la limite  $\omega \rightarrow \omega_{mn}$

$$p_{mn} = \sum_{i=0}^N (\omega_i - \omega_{mn})g_{mn}(\omega_i) \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N \frac{\omega_{mn} - \omega_j}{\omega_i - \omega_j} \quad (2.7)$$

(nous pouvons noter ici que l'amplitude  $p_{mn}$  correspond au résidu de la fonction polaire  $g_{mn}(\omega)$ ).

Ainsi pour chaque coefficient d'expansion de l'onde diffusée, nous pouvons déterminer l'amplitude  $p_{mn}$  et la pulsation complexe  $\omega_{mn}$  de résonance en calculant seulement quelques valeurs des coefficients d'expansion autour de la position de résonance. En pratique, nous estimons tout d'abord une première valeur de la pulsation complexe en appliquant cet algorithme avec des coefficients d'expansion calculés en six ou sept points  $\omega_i$  régulièrement espacés sur une gamme spectrale de 100 à 200 nm de large centrée sur la position supposée de la résonance. Dans un second temps, nous répétons l'algorithme en fixant cette fois-ci les pulsations  $\omega_i$  sur une gamme spectrale centrée sur la position donnée par la partie réelle de la pulsation complexe estimée précédemment, et sur la largeur de résonance donnée par le double de sa partie imaginaire.

Connaissant l'amplitude et la pulsation de résonance de chaque coefficient d'expansion, nous pouvons maintenant introduire les coefficients d'expansion plasmon

$$g_{mn}^p(\omega) = \frac{p_{mn}}{\omega - \omega_{mn}} \quad (2.8)$$

ainsi que le champ plasmon en fonction des coefficients d'expansion plasmon sur la base des fonctions d'ondes sphériques vectorielles par analogie avec l'équation (2.1)

$$\mathbf{E}_p(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n g_{mn}^p(\omega) \mathbf{N}_{mn}^3(k_l \mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Ce champ de plasmon représente donc la partie purement résonante du champ diffusé. De façon générale, toutes les pulsations  $\omega_{mn}$  ne sont pas forcément distinctes pour tous les couples  $(m, n)$  et les coefficients d'expansion plasmon ayant la même pulsation  $\omega_l$  contribuent à un même mode de résonance. En injectant dans l'expression (2.9) la partie polaire des coefficients d'expansion (2.8), le champ de plasmon du  $l^{\text{ème}}$  mode peut s'écrire comme

$$\mathbf{E}_p^l(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{\omega - \omega_l} \sum_{\mu} p_{\mu} \mathbf{N}_{\mu}^3(k_l \mathbf{r}) \quad (2.10)$$

où  $\mu$  correspond à tous les indices  $(m, n)$  satisfaisant la relation  $\omega_{mn} = \omega_l$ . La relation (2.10) sera utilisée pour calculer les champs de plasmon des différents modes de résonance.

Pour conclure sur ce paragraphe, l'avantage principal de la méthode présentée ici est sa capacité à extraire la réponse purement résonante d'une particule à partir du calcul du champ diffusé selon le formalisme donné par la méthode T-Matrix. Les champs purement dus aux résonances plasmon peuvent être également calculés, donnant la contribution des modes de résonance sur le champ total diffusé par la particule.

## II.2. Approche phénoménologique

La description de la réponse résonante d'une particule métallique comme étant une fonction singulière de la pulsation d'excitation permet de dériver une approche phénoménologique des résonances plasmons. Si nous définissons le coefficient de développement plasmon du  $l^{\text{ème}}$  mode comme la partie singulière de la réponse totale à une excitation

$$g_l(\omega) = \frac{p_l}{\omega - \omega_l} f_0(\omega) \quad (2.11)$$

avec  $f_0(\omega)$  la fonction d'excitation (par exemple l'onde plane incidente) et  $\omega_l = \omega_1 + j\omega_2$  la pulsation plasmon, sa représentation, comme celle de sa dérivée, dans le domaine temporel est donnée grâce aux transformées de Fourier

$$G_l(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_l}{\omega - \omega_l} f_0(\omega) e^{-j\omega t} d\omega \quad (2.12)$$

$$\frac{dG_l(t)}{dt} = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} j\omega \frac{p_l}{\omega - \omega_l} f_0(\omega) e^{-j\omega t} d\omega \quad (2.13)$$

Une combinaison particulière de (2.12) et (2.13) donne

$$\frac{dG_l(t)}{dt} + j\omega_l G_l(t) = -jp_l F_0(t) \quad (2.14)$$

$G_l(t)$  et  $F_0(t)$  décrivent des fonctions pseudo-harmoniques temporelles modulées par les amplitudes  $\tilde{F}_0(t)$  et  $\tilde{G}_l(t)$  respectivement. Si nous considérons ces fonctions à la pulsation de résonance  $\omega_1$ , nous obtenons

$$F_0(t) = \tilde{F}_0(t) \exp(-j\omega_1 t) \quad (2.15)$$

$$G_l(t) = \tilde{G}_l(t) \exp(-j\omega_1 t) \quad (2.16)$$

$$\frac{dG_l(t)}{dt} = \frac{d\tilde{G}_l(t)}{dt} \exp(-j\omega_1 t) - j\omega_1 \tilde{G}_l(t) \exp(-j\omega_1 t) \quad (2.17)$$

En égalisant (2.14) et (2.17), et après insertion de (2.15) et (2.16), cela donne après simplification

$$\frac{d\tilde{G}_l(t)}{dt} = \omega_2 \tilde{G}_l(t) - jp_l \tilde{F}_0(t) \quad (2.18)$$

Cette dernière expression peut être interprétée comme une équation de mode couplé [76] du type



$$\frac{dG(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}G(t) + \kappa G_0(t) \quad (2.19)$$

qui décrit la réponse  $G(t)$  à une excitation  $G_0(t)$  comme étant celle d'un résonateur ouvert avec un temps de décroissance  $\tau$  et un coefficient de couplage  $\kappa$ . L'équation (2.19) est d'une importance majeure pour la compréhension du comportement physique des résonances plasmon. Pour une géométrie de particule donnée, chaque mode de résonance plasmon joue le rôle de résonateur optique avec un temps de décroissance, ou temps de vie, lié à la largeur spectrale de la résonance  $\tau = -1/\omega_2$ , et un coefficient de couplage correspondant à l'amplitude de résonance  $\kappa = -jp_l$ .

Le calcul de l'amplitude et de la pulsation des résonances plasmon permet par conséquent de déterminer les paramètres phénoménologiques de l'équation (2.19).

### II.3. Cas des particules sphériques

Considérons en premier lieu le cas simple de particules sphériques d'argent. Les coefficients d'expansion correspondant aux modes TM sont donnés en fonction des coefficients de Lorentz-Mie  $a_n$  définis par l'équation (1.39) et des coefficients de développement  $b_{nm}$  des modes TM de l'onde incidente définis par l'équation (1.25) :

$$g_{mn} = -a_n b_{mn} \quad (2.20)$$

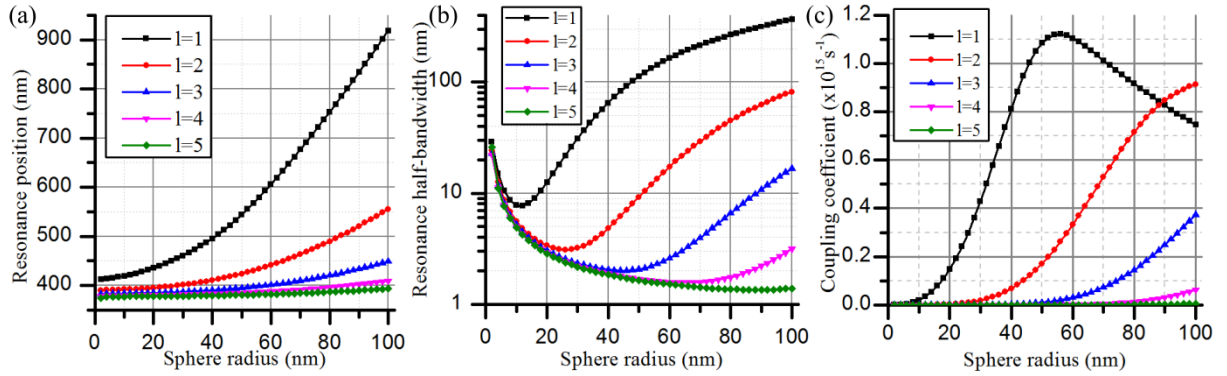
Les coefficients de développement de l'onde incidente dépendant uniquement de sa polarisation, l'information relative aux résonances plasmons (en particulier leur position et leur largeur) est totalement contenue dans les coefficients  $a_n$ . Au vu de leur expression (2.20), les pulsations propres des différents modes de résonance ne dépendent pas de l'ordre azimutal  $m$ , c'est-à-dire que le  $l^{\text{ème}}$  mode de résonance inclut la contribution de tous les modes azimutaux  $g_{ml}$  avec  $-l \leq m \leq l$ . En d'autres termes, tous les coefficients de développement  $g_{ml}$  ont la même pulsation de résonance complexe  $\omega_l$  correspondant à la pulsation propre du  $l^{\text{ème}}$  mode de résonance plasmon.

Pour les calculs qui suivent, nous considérons une onde plane incidente dirigée selon l'axe  $z$  et polarisée selon l'axe  $x$ . Dans ce cas, les coefficients de développement de l'onde incidente sont non-nuls uniquement pour les modes  $|m|=1$ , ainsi uniquement les coefficients  $g_{\pm 1n}$  de l'onde diffusée sont excités. L'algorithme d'extraction décrit précédemment est utilisé pour tracer les positions, largeurs, et amplitudes de résonance de sphères d'argent pour les cinq premiers modes, en fonction de la taille de la particule (Figure 2-2). Lorsque la taille de la particule augmente, les positions de résonance sont décalées vers le rouge (Figure 2-2a) de façon plus prononcée pour les modes d'ordre inférieur. Ce décalage dans le rouge est accompagné d'un élargissement de la largeur de bande (Figure 2-2b), correspondant physiquement à l'inverse du temps de vie du mode considéré. Nous pouvons noter ici que des résultats similaires peuvent être obtenus en trouvant les pulsations complexes satisfaisant les

relations de dispersion d'une sphère c'est-à-dire les zéros complexes du dénominateur des coefficients  $a_n$  [73], [74]

$$\varepsilon_2 \tilde{h}_n^{(1)}(k_1 R) j_n(k_2 R) - \varepsilon_1 h_n^{(1)}(k_1 R) \tilde{j}_n(k_2 R) = 0 \quad (2.21)$$

Un autre paramètre caractérisant une résonance est son amplitude  $p_{\pm l}$  physiquement reliée au coefficient de couplage du résonateur. La dépendance du module du coefficient de couplage des modes de plasmon  $|p_{ll}| = |p_{-l}|$  (Figure 2.2c) montre une augmentation des amplitudes de résonance dans la gamme de tailles de particule considérées. Dans le cas du mode fondamental, l'amplitude atteint un maximum pour un rayon de sphère d'environ 56 nm avant de décroître.



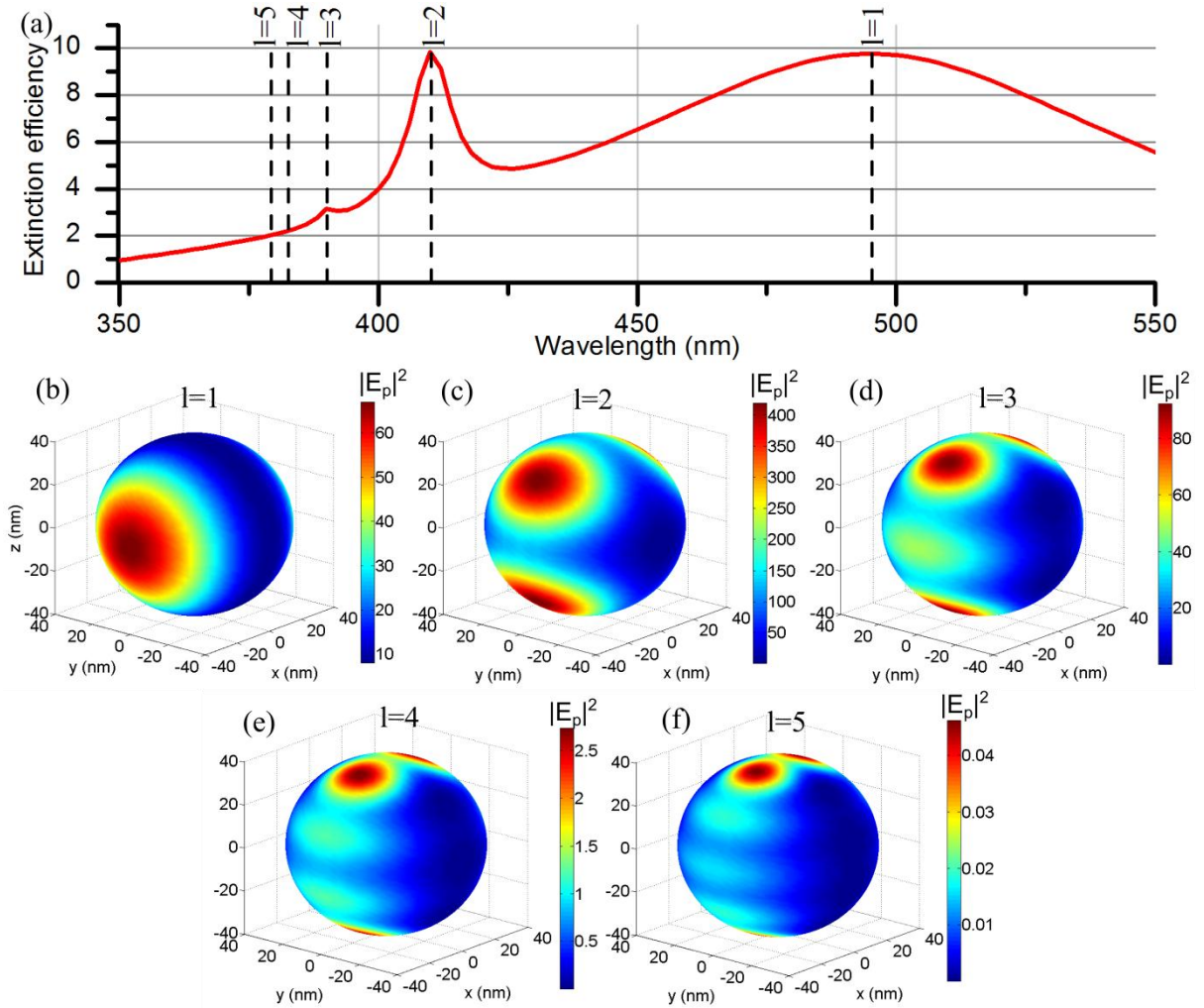
**Figure 2-2.** (a) Position, (b) demi-largeur et (c) valeur absolue du coefficient de couplage des cinq premiers modes de résonance de sphères d'argent en fonction de leur taille. L'indice de réfraction du milieu extérieur aux particules est fixé à 1.5.

Dans le cas d'une sphère de 40 nm de rayon, seuls les trois premiers modes de résonance apparaissent dans le spectre d'extinction (Figure 2.3a), les autres n'étant pas suffisamment couplés avec l'onde incidente pour apparaître dans le spectre. Dans ce cas, les positions de résonance calculées grâce à l'algorithme d'extraction correspondent très bien aux maxima des bandes de résonance spectrales. L'intensité du champ de plasmon sur la surface de la particule est tracée dans les Figures 2.2b–f pour les cinq premiers modes de résonance à leur fréquence de résonance respective en utilisant la relation dérivée de (2.10)

$$\mathbf{E}_p^l(\mathbf{r}, \text{Re}(\omega_l)) = \frac{j}{\text{Im}(\omega_l)} \sum_{m=1, -1} p_{ml} \mathbf{N}_{ml}^3(k_l \mathbf{r}) \quad (2.22)$$

Le  $l^{\text{ème}}$  mode est caractérisé par  $2l$  maxima locaux de l'intensité du champ de plasmon sur la surface de la particule, reflétant les oscillations de charges de surface correspondant à chacun des modes. Le mode fondamental de résonance plasmon ( $l=1$ ) est connu comme le mode dipolaire car il rayonne dans le champ lointain à la manière d'un dipôle électrique. On peut noter que les maxima d'intensité sur la surface de la particule sont dans la direction parallèle à la polarisation incidente alors qu'ils se trouvent dans le plan perpendiculaire à la polarisation incidente en champ lointain. De la même manière, le mode ( $l=2$ ) est appelé le mode quadripolaire. Les positions des maxima du champ local tout comme leur maximum

d'intensité varie grandement d'un mode à l'autre, avec dans ce cas particulier une exaltation de champ plus importante dans le cas de la résonance quadripolaire.



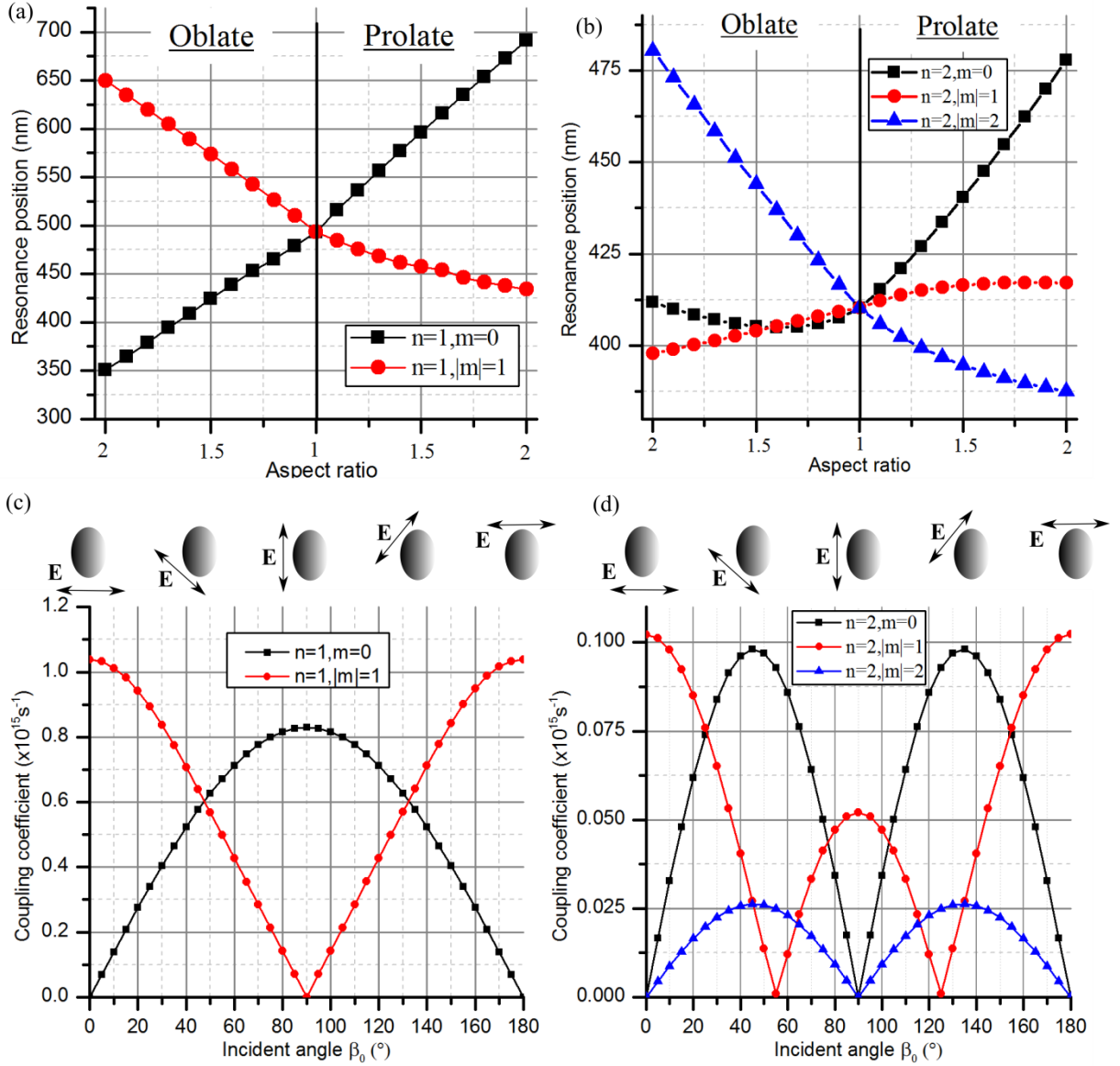
**Figure 2-3.** (a) Efficacité d'extinction d'une sphère d'argent de 40 nm de rayon dans un milieu d'indice 1.5, où les lignes pointillées verticales indiquent les positions de résonance des cinq premiers modes calculés avec la méthode d'extraction. (b)-(f) Intensité du champ de plasmon sur la surface de la particule pour les cinq premiers modes de résonance à leurs positions respectives. Dans chacun des cas, l'onde plane incidente est polarisée linéairement selon l'axe  $x$  et se propage selon l'axe  $z$ .

#### II.4. Cas de particules sphéroïdales

Considérons maintenant des particules sphéroïdales d'argent pour une polarisation incidente linéaire fixée, pour laquelle l'ensemble des modes considérés sont excités. Le calcul des pulsations complexes pour les coefficients d'expansion de l'onde diffusée montre que chaque résonance plasmon d'ordre  $l$  est divisée en  $l + 1$  modes azimutaux. Par exemple, le mode dipolaire  $l = 1$  fait apparaître deux modes différents correspondant aux pôles complexes dans les coefficients d'expansion de l'onde diffusée pour  $n = 1, m = 0$  et  $n = 1, |m| = 1$ . Ces

deux modes sont bien connus et correspondent aux modes que l'on excite préférentiellement pour une polarisation parallèle à l'axe de révolution du sphéroïde et pour une polarisation perpendiculaire à cet axe. Il est moins commun de parler de trois modes associés dans ce cas à la résonance quadripolaire. Les positions des différents modes de résonance dipolaire et quadripolaire sont tracées dans les Figures 2-4a et 2-4b en fonction du rapport d'aspect des particules et en gardant un volume équivalent à celui d'une sphère de 40 nm de rayon. . Les positions de résonance dépendent du rapport d'aspect de la particule, et ce de façon plus marquée dans le cas des résonances dipolaires. Cette propriété peut être utilisée pour accorder les positions de résonance simplement sur des considérations géométriques.

Contrairement aux sphères, où les propriétés de résonance sont indépendantes de la polarisation de l'onde incidente, l'amplitude d'excitation de chaque mode est ici fortement dépendante de la direction du champ incident (ou de l'angle d'incidence). A titre d'exemple, les figures 2-4c et 2-4d montrent le module du coefficient de couplage de chacun des modes dipolaire et quadripolaire en fonction de la polarisation de l'onde plane incidente, pour une particule prolata avec un rapport d'aspect de 1,5 et un volume équivalent à une sphère de 40 nm. Le mode dipolaire d'azimut "0" correspond au mode excité préférentiellement avec une polarisation parallèle à l'axe de révolution. Il s'agit du mode longitudinal pour une particule prolata (ce serait le transversal pour une particule oblate). Le coefficient de couplage associé est nul lorsque la polarisation est perpendiculaire à l'axe de révolution. L'azimut  $\pm 1$  correspond au mode transversal excité préférentiellement avec une polarisation perpendiculaire à l'axe de révolution du sphéroïde. Dans le cas des résonances quadripolaires, les amplitudes de résonance montrent la présence de deux maxima et minima selon la polarisation incidente, rendant plus difficile des correspondances avec les notions de mode transverse et longitudinal. Néanmoins, pour une géométrie de particule donnée, le calcul des amplitudes de résonance permet de trouver pour chacun des modes la polarisation permettant une excitation optimale.

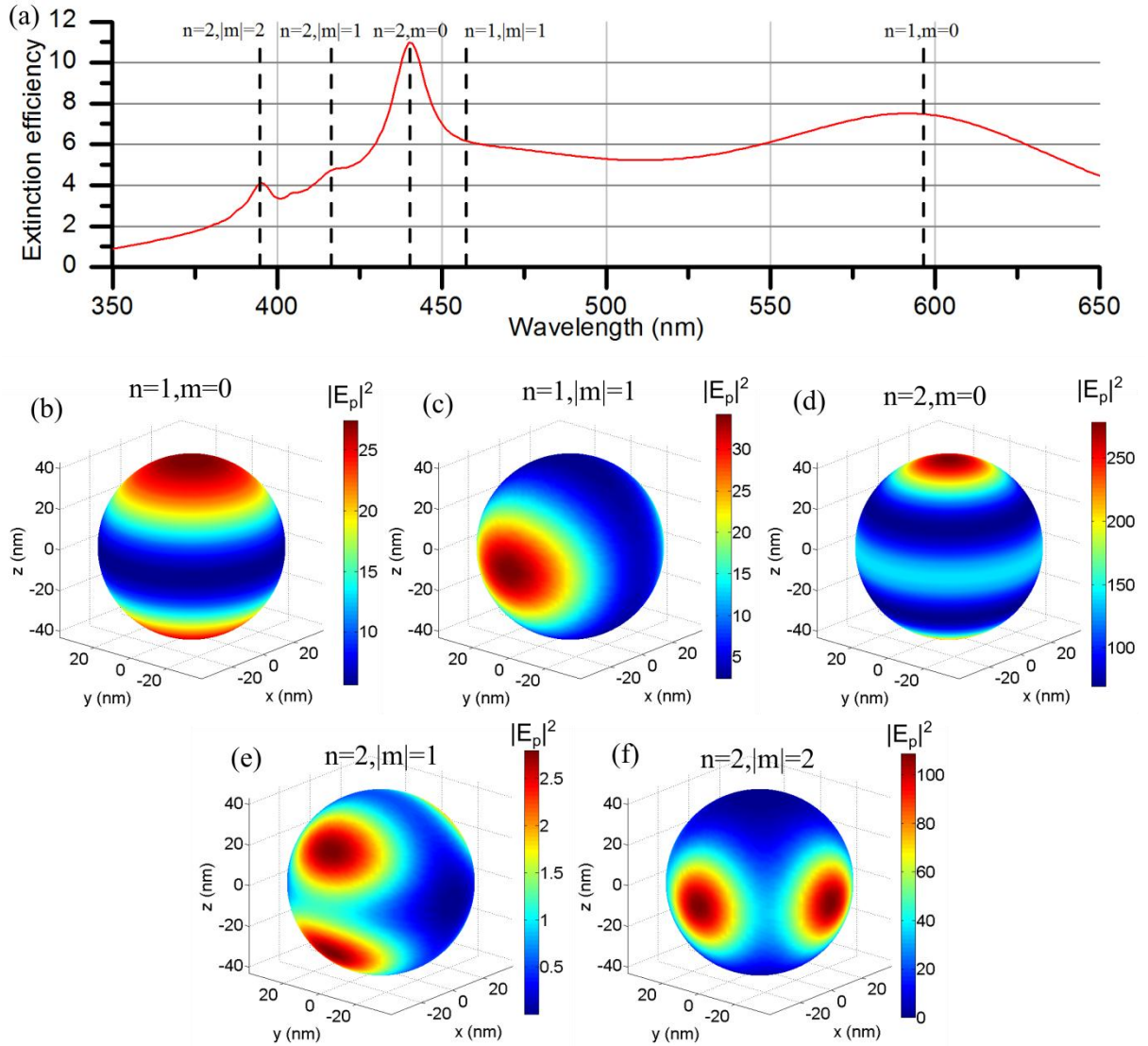


**Figure 2-4.** Position de résonance des modes (a) dipolaires et (b) quadripolaires pour des particules sphéroïdales de volume fixe (celui d'une sphère de 40 nm de rayon) en fonction de leur rapport d'aspect. Valeur absolue du coefficient de couplage pour les modes (c) dipolaires et (d) quadripolaires d'une particule prolata avec un rapport d'aspect de 1,5 en fonction de l'angle d'incidence avec une polarisation incidente parallèle au plan d'incidence représentée schématiquement par rapport à la particule. L'indice de réfraction du milieu extérieur aux particules est fixé à 1.5.

Toujours en considérant une particule prolata avec un rapport d'aspect de 1,5, les différentes bandes de résonance apparaissant dans le spectre d'extinction (Figure 2-5a) sont identifiées en calculant les positions de résonance des modes dipolaires et quadripolaires (les autres bandes correspondant aux modes d'ordre supérieurs). Comme dans le cas de sphères d'argent, le champ de plasmon autour d'une particule sphéroïdale peut être calculé en utilisant la relation suivante :

$$\mathbf{E}_p^{m|n}(\mathbf{r}, \text{Re}(\omega_{m|n})) = \frac{j}{\text{Im}(\omega_{m|n})} \sum_{i=m, -m} p_{in} \mathbf{N}_{in}^3(k_1 \mathbf{r}) \quad (2.23)$$

Les Figures 2-5b à 2-5d montrent les intensités des champs de plasmon des modes dipolaires et quadripolaires d'une particule prolata de rapport d'aspect de 1,1 (pour lequel l'expansion (2-1) reste valide sur la surface de la particule).



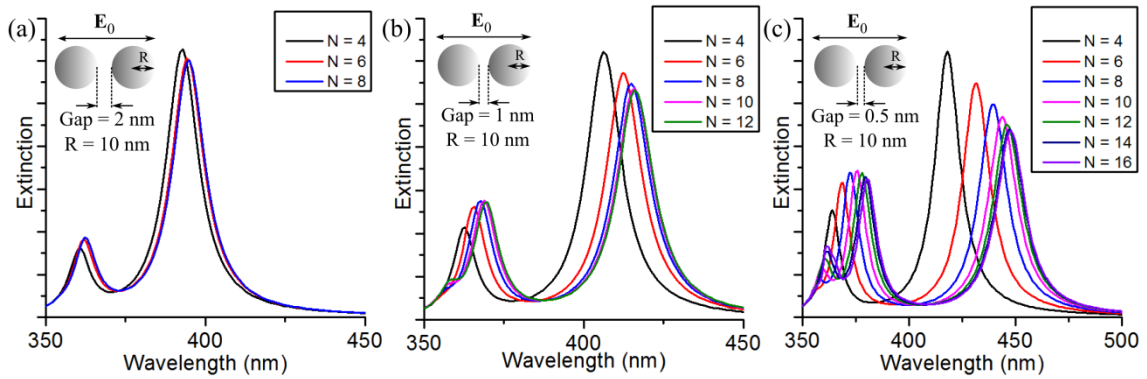
**Figure 2-5.** (a) Efficacité d'extinction d'une particule d'argent prolata (de rapport d'aspect de 1,5) où les pointillés verticaux indiquent les positions de résonance des modes dipolaires et quadripolaires calculées en utilisant l'algorithme d'extraction. (b)-(e) Intensité du champ de plasmon des modes dipolaires et quadripolaires calculée sur la surface d'une particule d'argent prolata de rapport d'aspect de 1,1 et d'axe de révolution la direction ( $Oz$ ). Tous ces résultats sont donnés pour un angle d'incidence de  $45^\circ$  par rapport à l'axe de symétrie de la particule et une polarisation parallèle au plan d'incidence. L'indice de réfraction du milieu extérieur aux particules est fixé à 1.5.



### III. Etude des effets de couplage entre particules

Lorsque nous considérons maintenant non plus une particule unique mais des ensembles de particules en interaction, des effets de couplage vont se produire entre les différents modes de résonance des particules. Ce couplage est caractérisé par l'apparition de modes de résonance hybrides avec des manifestations spectrales dépendantes de la force de couplage entre les modes. Nous nous proposons dans ce chapitre d'étendre l'approche développée dans la section précédente à des modes de résonance couplés. Sur la base de la section précédente, nous généraliserons la méthode d'extraction à des résonances multiples apparaissant dans la réponse optique du système. Etant donnée la nature plus complexe de la réponse d'un ensemble de particules comparée à une particule unique, nous ne considérerons plus les coefficients d'expansion de chacune des particules séparément, mais traiterons plutôt avec la réponse globale du système en travaillant avec des grandeurs comme la section efficace d'extinction.

Dans cette section, la réponse optique des systèmes couplés sera déterminée en utilisant la méthode T-Matrix généralisée à des particules en interaction et décrite dans le Chapitre 1. En effectuant les calculs, une attention particulière doit être portée sur la convergence des calculs selon le nombre d'harmoniques sphériques prises en compte, défini par l'indice de troncature  $N$ . La Figure 2-6 montre en effet que dans le cas de dimères, cet indice doit être augmenté lorsque les particules se rapprochent afin d'observer une convergence des résultats. Ceci est dû à des effets de couplage plus grands nécessitant la prise en compte d'un plus grand nombre d'harmoniques sphériques pour être correctement représentés. Ainsi des résultats insuffisamment convergeant induisent un décalage des bandes de résonance donnant une indication faussée de la position exacte de ces résonances. Par la suite, nous utiliserons des résultats ayant convergés pour caractériser la réponse des systèmes étudiés.



**Figure 2-6.** Spectres d'extinction en fonction de l'indice de troncature  $N$  de dimères d'argent dans le vide et composés de sphères identiques de 10 nm de rayon et avec un gap de (a) 2 nm, (b) 1 nm et (c) 0,5 nm. L'onde plane incidente considérée est polarisée parallèlement à l'axe des dimères.

### III.1. Généralisation de la méthode d'extraction

Dans le cas général d'un système de particules en interaction, se traduisant par un couplage entre leurs modes de résonance plasmon propres, une étude basée comme dans le cas d'une particule unique sur les coefficients d'expansion des ondes diffusées rendrait une telle étude extrêmement complexe. Ainsi, la stratégie adoptée pour l'étude de systèmes de particules est de considérer un paramètre unique caractérisant la réponse de chacune des particules. Pour ce faire, une manière pratique est d'introduire les sections efficaces d'extinction à valeur complexe  $\tilde{C}_{ext}^i$  pour chaque particule et  $\tilde{C}_{ext}$  pour le système, sur la base de la section efficace classique définie par les relations (1.41) et (1.43) du Chapitre 1, soit

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{ext} &= \frac{4\pi}{k_s |\mathbf{E}_0|^2} \mathbf{E}_0^* \cdot \mathbf{E}_{sca}(\mathbf{e}_k) \\ &= \sum_i \tilde{C}_{ext}^i = -j \frac{\pi}{k_s^2 |\mathbf{E}_0|^2} \sum_{i=1}^{N_p} \sum_{n=1}^N \sum_{m=-n}^n a_{mn}^i f_{mn}^{i*} + b_{mn}^i g_{mn}^{i*}\end{aligned}\quad (2.24)$$

Le théorème optique exprimé dans l'équation (1.41) définit la section efficace d'extinction comme une atténuation de la radiation incidente due à son interférence avec l'onde diffusée dans la direction d'incidence. En plus de cette quantité réelle, l'extinction à valeur complexe donnée par la relation (2.24) permet également d'avoir une information de phase concernant la réponse de la particule. Physiquement, la partie réelle de l'extinction complexe peut être reliée à la variation de la partie réelle de l'indice de réfraction d'un milieu due à la présence de nanoparticules, alors que la partie imaginaire de l'extinction complexe est liée la variation de la partie imaginaire [35]. Même si les sections efficaces d'extinction partielles ne représentent pas des quantités physiquement mesurables, elles permettent néanmoins une caractérisation de la contribution de chacune des particules à la réponse optique globale du système.

Comme les spectres d'extinction de particules présentent généralement plusieurs bandes de résonance, l'algorithme d'extraction décrit dans la section précédente et appliqué à une résonance unique ne peut pas être appliqué dans le cas présent. Ici nous nous proposons de dépasser cette limitation en développant un algorithme d'extraction généralisé à des résonances multiples. L'idée fondatrice de la méthode généralisée est toujours de représenter la réponse optique comme une fonction méromorphe de la pulsation comportant cette fois-ci  $m$  singularités :

$$f(\omega) = \sum_{j=1}^m \frac{a_j}{\omega - \omega_j} + \sum_{k=0}^{\infty} b_k \omega^k \quad (2.25)$$

Cette fonction est la somme d'une partie singulière et d'une partie régulière, et chaque terme singulier correspond à une bande de résonance particulière avec  $a_j$  son amplitude et  $\omega_j$  sa pulsation complexe. La partie réelle de cette pulsation complexe correspond à la position spectrale et sa partie imaginaire correspond à sa demi-largeur à mi-hauteur. L'algorithme proposé consiste à extraire ces caractéristiques pour chacune des résonances considérées. Les différentes étapes de l'approche proposée peuvent être résumées comme suit. En premier lieu,



la fonction  $f(\omega)$  est multipliée par un polynôme  $P(\omega)$  ayant ses zéros qui coïncident avec les pôles de  $f(\omega)$ , et ceci dans le but d'obtenir une fonction sans aucune singularité. Ensuite une dérivation d'ordre  $N$  est effectuée sur ce produit, avec  $N$  suffisamment grand pour assurer l'annulation de la partie régulière. Cette dérivation est faite numériquement en discrétisant le produit  $f(\omega)P(\omega)$  à  $N$  pulsations, puis en y appliquant l'opérateur de différences finies de Newton. Une équation linéaire est ainsi obtenue avec les coefficients du polynôme pour inconnues. Enfin, en considérant un jeu de  $N$  différents points pour chaque pôle recherché, un système linéaire d'équations est construit puis résolu pour finalement aboutir à la détermination des racines du polynôme correspondant aux pôles de  $f(\omega)$  recherchés.

Nous allons maintenant donner les détails de cette méthode d'extraction. Considérons tout d'abord le polynôme

$$P_m(\omega) = \prod_{j=1}^m (\omega - \omega_j) = \sum_{k=0}^m p_k \omega^k \quad (2.26)$$

avec  $p_m = 1$ . Cette définition combinée à l'expression de la fonction méromorphe  $f(\omega)$  donnée par la relation (2.25) permet de considérer le produit  $f(\omega)P(\omega)$  comme une fonction analytique sans aucune singularité dans le plan complexe. Appliquons maintenant l'opérateur de différences finies de Newton d'ordre  $(n+m)$  :

$$\sum_{i=0}^{m+n} \frac{f(\omega_i) P_m(\omega_i)}{\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{m+n} (\omega_i - \omega_j)} = \sum_{k=0}^m p_k \sum_{i=0}^{m+n} \frac{f(\omega_i) \omega_i^k}{\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{m+n} (\omega_i - \omega_j)} = o(\omega^{m+n}) \quad (2.27)$$

Cette dernière relation forme une équation linéaire avec les coefficients  $p_k$  du polynôme comme inconnus :

$$\sum_{k=0}^{m-1} A_k p_k = -A_m \quad (2.28)$$

où

$$A_k = \sum_{i=0}^{m+n} \frac{\omega_i^k f(\omega_i)}{\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{m+n} (\omega_i - \omega_j)} \quad (2.29)$$

En considérant un autre jeu de points  $\omega_i$  pour chaque pôle, cela permet finalement de générer un système de  $m$  équations linéaires et indépendantes. Après la résolution de ce système, la dernière étape consiste à déterminer les racines du polynôme  $P_m(\omega)$  correspondant aux pôles recherchés. Ceci peut être fait de façon efficace en considérant la matrice compagnon de ce polynôme, sur laquelle l'algorithme QR [78] est appliqué pour calculer ses valeurs propres, correspondant aux racines du polynôme.

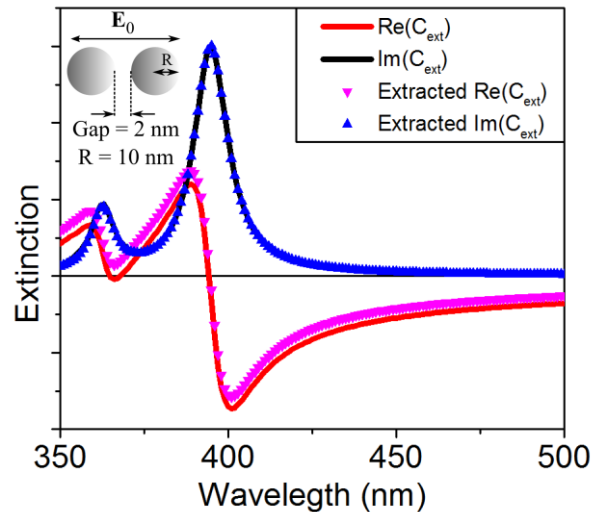
Connaissant maintenant chacun des pôles de la fonction  $f(\omega)$ , l'amplitude de chacun de ses termes singuliers peut être trouvée en considérant la forme lagrangienne du produit  $f(\omega)P(\omega)$  à la  $p^{\text{ème}}$  résonance, et en utilisant  $N$  points de discrétisation :

$$\prod_{k=1}^m (\omega - \omega_k) f(\omega) = \sum_{i=0}^N f(\omega_i) \prod_{k=1}^m (\omega_i - \omega_k) \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N \frac{\omega_p - \omega_j}{\omega_i - \omega_j} \quad (2.30)$$

Cette dernière expression donne l'amplitude de résonance  $a_p$  à la limite  $\omega \rightarrow \omega_p$

$$a_p = \frac{\sum_{i=0}^N f(\omega_i) \prod_{k=1}^m (\omega_i - \omega_k) \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^N \frac{\omega_p - \omega_j}{\omega_i - \omega_j}}{\prod_{\substack{k=1 \\ k \neq p}}^m (\omega_p - \omega_k)} \quad (2.31)$$

L'algorithme que nous venons de présenter permet une caractérisation efficace des caractéristiques de résonance en utilisant seulement quelques points de discrétisation pour chacun des pôles et amplitudes recherchés. Un exemple est donné dans la Figure 2-7, démontrant la capacité de notre méthode à extraire la partie résonante du spectre optique. La section efficace d'extinction à valeur complexe d'un dimère d'argent constitué de deux sphères y est représentée, avec la présence de deux bandes de résonance distinctes. La partie singulière y est également tracée, après extraction des paramètres de chacune des deux résonances. Le résultat montre une bonne correspondance entre le spectre d'extinction calculé rigoureusement et la partie singulière calculée à partir de l'équation (2.25). La réponse de ce système est donc principalement résonante, avec cependant une différence quasi-constante entre les parties réelles de l'extinction. Cette différence est attribuée à la partie régulière de la réponse optique, non traitée par notre algorithme d'extraction.



**Figure 2-7.** Comparaison entre la section efficace complexe d'un dimère dans le vide (schématisé en insert) et sa partie singulière extraite en utilisant l'algorithme développé. Dans cet exemple six points de discrétisation, uniformément répartis entre 350 nm et 420 nm, ont été utilisés pour extraire la partie singulière de l'extinction complexe.

### III.2. Description phénoménologique du couplage entre modes de résonance

Comme il a été démontré dans la partie précédente, la représentation singulière des modes de résonance plasmon uniques mène, par une analyse par transformée de Fourier, à une représentation phénoménologique de cette résonance dans le domaine temporel. Suivant cette représentation, l'équation différentielle gouvernant l'amplitude temporelle  $a(t)$  d'un mode de résonance plasmon excité par une radiation incidente d'enveloppe temporelle  $\tilde{f}_0(t)$  peut être écrite comme

$$\frac{da(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}a(t) + \kappa\tilde{f}_0(t)\exp\{-j(\omega - \text{Re}[\omega_p])t\} \quad (2.32)$$

où  $\tau$  est le temps de décroissance du plasmon (représentant les pertes du système),  $\kappa$  est le coefficient de couplage du mode avec l'excitation,  $\omega_p$  est la pulsation complexe de résonance du mode et  $\omega$  la pulsation de l'irradiation incidente. L'amplitude temporelle du plasmon peut être exprimée en fonction de son terme de modulation  $\tilde{a}(t)$

$$a(t) = \tilde{a}(t)\exp\{-j(\omega - \text{Re}[\omega_p])t\} \quad (2.33)$$

En incluant maintenant cette expression dans l'équation (2.32) et en considérant l'excitation incidente comme une onde monochromatique ( $\tilde{f}_0(t)=1$ ), nous obtenons la solution particulière de l'équation (2.22) en régime permanent

$$\tilde{a}(t) = \frac{j\kappa}{\omega - \text{Re}[\omega_p] + \frac{j}{\tau}} \quad (2.34)$$

La fonction de modulation  $\tilde{a}(t)$  du plasmon ne dépend plus que de la pulsation  $\omega$  et l'expression obtenue se rapporte à une fonction singulière de la pulsation

$$\tilde{a}(\omega) = \frac{a_p}{\omega - \omega_p} \quad (2.35)$$

L'identification des relations (2.34) et (2.35) permet de relier le coefficient de couplage à l'amplitude  $a_p = j\kappa$ , et le temps de décroissance à la partie imaginaire de la pulsation complexe  $\text{Im}[\omega_p] = -1/\tau$ .

La formulation qui vient d'être présentée peut être appliquée aux modes de résonance dans des particules uniques ou sans interactions entre elles. Dans le cas d'agrégats compacts de particules, les modes de résonances des particules interagissent fortement entre eux, résultant en l'apparition de modes hybrides dans le système de particules. De manière à généraliser la description phénoménologique présentée à des systèmes couplés, nous allons considérer le cas simple de deux modes de résonance plasmon interagissant l'un avec l'autre. Dans ce cas, nous pouvons écrire les équations de modes couplés sur la base de l'équation régissant un mode unique, et en y ajoutant un terme de couplage entre modes. Considérons donc deux modes couplés  $a_1(t)$  et  $a_2(t)$  de pulsations propres  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , couplés à une excitation incidente avec

des coefficient de couplage  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$ . Les équations phénoménologiques régissant le couplage de ces modes peuvent être données sous la forme

$$\begin{cases} \frac{da_1(t)}{dt} = \text{Im}\{\omega_1\}a_1(t) + \kappa_1\tilde{f}_0(t)e^{-j(\omega - \text{Re}\{\omega_1\})t} + \kappa_{12}a_2(t)e^{-j(\text{Re}\{\omega_2\} - \text{Re}\{\omega_1\})t} \\ \frac{da_2(t)}{dt} = \text{Im}\{\omega_2\}a_2(t) + \kappa_2\tilde{f}_0(t)e^{-j(\omega - \text{Re}\{\omega_2\})t} + \kappa_{21}a_1(t)e^{-j(\text{Re}\{\omega_1\} - \text{Re}\{\omega_2\})t} \end{cases} \quad (2.36)$$

avec  $\kappa_{12}$  et  $\kappa_{21}$  les coefficients de couplage mutuels entre les deux modes. Comme dans le cas d'un mode unique, les amplitudes temporelles de ces modes peuvent être exprimées en fonction de leur enveloppe temporelle

$$\begin{cases} a_1(t) = \tilde{a}_1(t)e^{-j(\omega - \text{Re}\{\omega_1\})t} \\ a_2(t) = \tilde{a}_2(t)e^{-j(\omega - \text{Re}\{\omega_2\})t} \end{cases} \quad (2.37)$$

En injectant les relations (2.37) dans les équations (2.36), on peut montrer en fixant  $\tilde{f}_0(t)=1$  que les solutions particulières (en régime permanent) des équations de modes couplés peuvent être écrites sous la forme

$$\begin{cases} \tilde{a}_1(t) = \frac{a_1^+}{\omega - \omega^+} + \frac{a_1^-}{\omega - \omega^-} \\ \tilde{a}_2(t) = \frac{a_2^+}{\omega - \omega^+} + \frac{a_2^-}{\omega - \omega^-} \end{cases} \quad (2.38)$$

Ces solutions apparaissent comme étant la somme de deux fonctions singulières, montrant que le couplage entre deux modes de résonance plasmon a pour conséquence l'apparition de deux modes hybrides de pulsations complexes  $\omega^+$  et  $\omega^-$  distincts des pulsations propres des modes initiaux. Tous les paramètres phénoménologiques apparaissant dans les équations de modes couplés (2.36) sont exprimés en fonction des caractéristiques de résonance des modes hybrides données dans les relations (2.38). Ainsi, les coefficients de couplage sont donnés par

$$\begin{cases} \kappa_1 = -j(a_1^+ + a_1^-) \\ \kappa_2 = -j(a_2^+ + a_2^-) \end{cases} \quad (2.39)$$

Comme ces coefficients sont intrinsèques aux modes initiaux, ils sont supposés être constants. Donc la somme des amplitudes de résonance des modes hybrides  $a_1^+ + a_1^-$  et  $a_2^+ + a_2^-$  reste constant quel que soit la force de couplage entre les deux modes de résonance. Les coefficients de couplage mutuel sont eux donnés par

$$\begin{cases} \kappa_{21} = -\frac{a_2^+a_2^-}{a_1^+a_2^- - a_1^-a_2^+}\Delta\omega^\pm \\ \kappa_{12} = \frac{a_1^+a_1^-}{a_1^+a_2^- - a_1^-a_2^+}\Delta\omega^\pm \end{cases} \quad (2.40)$$

avec  $\Delta\omega^\pm = \omega^+ - \omega^-$ . En considérant que ces coefficients reflètent la force du couplage entre les modes, la différence entre les pulsations complexes des modes hybrides  $\Delta\omega^\pm$  tout comme le produit de leur amplitude permet une mesure directe des effets de couplage entre particules.

Finalement, les pulsations des modes hybrides sont donnés en fonction des pulsations propres des modes initiaux par

$$\begin{cases} \omega^+ = \omega_1 + j \frac{a_2^+}{a_1^+} \kappa_{12} \\ \omega^- = \omega_2 + j \frac{a_1^-}{a_2^-} \kappa_{21} \end{cases} \quad (2.41)$$

Ces dernières relations montrent que pour des modes initiaux donnés, les modes hybrides sont décalés proportionnellement aux coefficients de couplage mutuels. Ce résultat est similaire à la théorie classique de couplage fort entre oscillateurs.

Considérons le cas limite de modes découplés, c'est-à-dire lorsque la distance séparant les deux particules est suffisamment grande pour qu'elles n'interagissent plus entre elles. Les coefficients de couplage mutuel sont alors supposés s'annuler, les équations (2.36) devenant indépendantes. Dans ce cas, l'annulation des amplitudes de modes hybrides  $a_1^-$  and  $a_2^+$  permet l'annulation des coefficients de couplage mutuel, avec les pulsations des modes hybrides qui tendent vers les pulsations propres des modes initiaux ( $\omega^+ \rightarrow \omega_1$  et  $\omega^- \rightarrow \omega_2$ ).

Le formalisme présenté ici concerne le couplage entre deux modes seulement, alors que dans des cas plus réalistes, des couplages plus complexes peuvent intervenir. Cependant ce modèle simple, combiné à la méthode d'extraction présentée précédemment, permet non seulement d'anticiper mais aussi d'analyser les modes hybrides résultant d'un couplage fort entre particules, y compris lorsque ces modes présentent des profils de résonance asymétriques de type Fano.

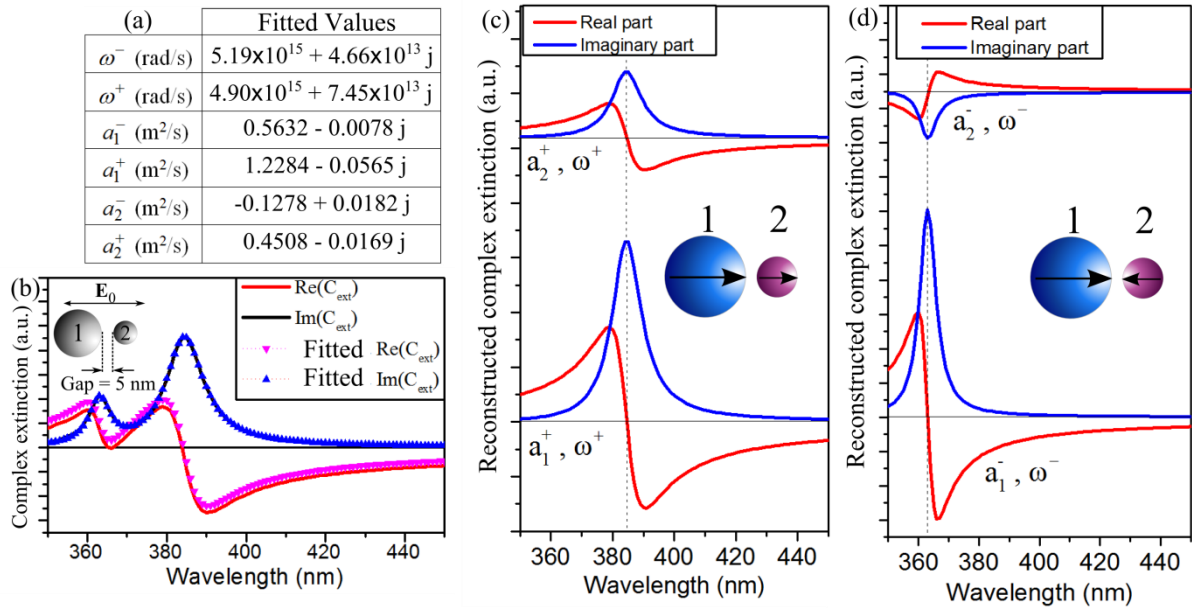
### III.3. Etude des modes hybrides dans des dimères

Nous démarrons l'analyse des modes de résonance plasmon dans les dimères en prenant dans un premier temps deux sphères de 20 nm (S1) et 10 nm (S2) de rayon, avec un gap de 5 nm séparant leurs surfaces. Ce dimère est illuminé par une onde plane incidente polarisée parallèlement à l'axe du dimère. Ces particules sont suffisamment petites pour que, prises séparément, seule la résonance dipolaire apparaisse dans le spectre d'extinction. La méthode d'extraction est appliquée sur ce système afin de trouver les pulsations complexes ainsi que les amplitudes de résonance des modes hybrides, à partir des sections efficaces d'extinction complexes  $\tilde{C}_{ext}^1$  et  $\tilde{C}_{ext}^2$  en quelques points autour de la résonance (les résultats de l'extraction sont donnés dans la Figure 2-8a). La reconstruction de la partie singulière de la réponse du système est cette fois-ci encore en bon accord avec son extinction totale (Figure 2-8b). Le spectre d'extinction montre la présence de deux résonances distinctes, attendues comme correspondant aux modes hybrides résultant du couplage entre les modes dipolaires des deux particules. L'identification de chacun de ces modes hybrides peut être faite directement en regardant les amplitudes complexes de ces modes, et en particulier leur phase relatives. Une façon similaire de faire cette identification est de tracer pour chacun des modes et chacune des particules la fonction singulière correspondante en utilisant les amplitudes et pulsations complexes extraites, comme montré dans les Figures 2-8c et 2-8d. Les amplitudes

$a_1^-$  (dans S1) et  $a_2^-$  (dans S2) du mode résonant à  $\omega^-$  apparaissent être en opposition de phase, indiquant ainsi pour ce mode une opposition de phase dans la réponse de ces deux particules. Donc ce mode peut être interprété comme un couple de dipôles oscillant en opposition de phase. Dans ce cas, la combinaison des moments dipolaires mène à un faible moment résultant pour le dimère, faisant de ce dernier un système faiblement radiatif. Ainsi, ce mode peut être qualifié de sombre ou sub-radiant.

Inversement, les amplitudes  $a_1^+$  (dans S1) et  $a_2^+$  (dans S2) du mode résonant à  $\omega^+$  apparaissent être en phase. De la même manière que précédemment, ce mode peut être vu comme une paire de dipôles oscillant en phase, avec pour conséquence un fort moment dipolaire résultant faisant du dimère un système hautement radiatif. Ce mode est par conséquent qualifié de brillant, ou de super-radiant.

Des résultats similaires sont obtenus en considérant une onde incidente polarisée perpendiculairement à l'axe du dimère. Dans ce cas, une autre paire de modes sombre et brillant est identifiée à partir des caractéristiques de résonance extraites. Ainsi avec cette polarisation, le mode brillant correspond aussi à une oscillation en phase des dipôles et le mode sombre à une oscillation en opposition de phase des dipôles.

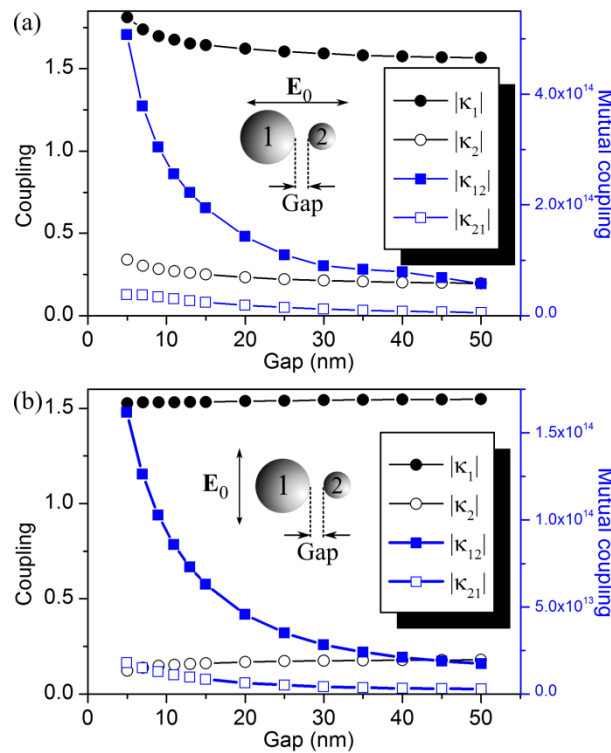


**Figure 2-8.** (a) Caractéristiques de résonance d'un dimère composé de deux sphères de 20 nm et 10 nm de rayon, avec un gap de 5 nm entre leurs surfaces et illuminées par une onde plane incidente polarisée parallèlement à l'axe du dimère. (b) Comparaison de l'extinction complexe de ce système avec sa partie résonante extraite. (c) et (d) tracent les contributions de chaque particule à chacun des modes hybrides.

Une caractéristique importante dans les systèmes couplés est la dépendance de la force de couplage en fonction de la distance séparant les particules. En suivant l'analyse phénoménologique de la section précédente, les coefficients de couplage mutuels peuvent servir à quantifier les interactions entre les nanoparticules. La Figure 2-9 montre le module de chacun des coefficients de couplage et de couplage mutuel en fonction du gap entre les

particules, pour une polarisation incidente parallèle et perpendiculaire à l'axe du dimère. Les coefficients de couplage  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  sont des caractéristiques intrinsèques des modes dipolaires de chacune des sphères, et sont supposés indépendants de la configuration du dimère. Cependant, les valeurs tracées montrent une dépendance de ces coefficients avec la distance inter-particule, avec une convergence vers des valeurs stables en augmentant cette distance. Ce point peut être interprété comme une conséquence du couplage entre les modes dipolaires et des modes d'ordre plus élevé. En effet, l'analyse phénoménologique de ce système pose comme hypothèse de départ un couplage exclusivement entre deux modes (ici dipolaire-dipolaire). En réalité, un couplage entre les modes dipolaires et quadripolaires se fait également, induisant des disparités entre les valeurs calculées et attendues des paramètres phénoménologiques.

Les coefficients de couplage mutuel  $\kappa_{12}$  et  $\kappa_{21}$  montrent pour chaque polarisation incidente une force de couplage décroissant de façon exponentielle lorsque le gap entre les particules augmente. En comparant les amplitudes pour chaque polarisation, la force de couplage dans le cas d'une polarisation parallèle apparaît être plus importante (d'un facteur d'environ 3) par rapport au cas d'une polarisation perpendiculaire. En considérant chacune des sphères comme des dipôles oscillants, ce résultat indique un meilleur couplage dans le cas de moments dipolaires alignés selon l'axe du dimère que dans le cas de moments perpendiculaires à cet axe. En regardant à nouveau les coefficients de couplage, leurs valeurs sont plus perturbées dans le cas d'une polarisation incidente parallèle. Ainsi dans ce cas et pour des particules proches, des couplages relativement importants entre modes dipolaires-quadripolaire sont attendus, comparé à une polarisation incidente perpendiculaire où ces coefficients sont plus stables.



**Figure 2-9.** Courbes décrivant l'évolution des coefficients de couplage et de couplage mutuel en fonction du gap séparant les particules du dimère, dans le cas d'une polarisation incidente

(a) parallèle et (b) perpendiculaire à l'axe du dimère. Les tailles de particule sont les mêmes que dans la Figure 2-8.

Les modes hybrides résultant du couplage entre les particules résonnent à des pulsations complexes  $\omega^+$  et  $\omega^-$  différentes des pulsations propres des modes initiaux  $\omega_1$  et  $\omega_2$ . L'extraction de la position de résonance des modes hybrides permet de construire le diagramme énergétique du système, comme montré dans la Figure 2-10a. Le diagramme obtenu met en lumière différents comportements des modes hybrides. Les deux modes résonnant aux plus hautes longueurs d'onde (et donc à plus faible énergie) sont décalés dans le rouge à mesure que la distance inter-particule décroît, c'est-à-dire lorsque le couplage entre ces particules augmente. Ces modes correspondent à des configurations énergétiquement favorables des moments dipolaires des particules, c'est-à-dire lorsque les dipôles ont une configuration attractive. Ces modes peuvent être vus comme des états liants du système (Figure 2-10c), si l'on se réfère à la théorie de l'hybridation. Les modes qui quant à eux résonnent à des longueurs d'onde plus basses peuvent être vus comme des états anti-liants du système, avec des dipôles orientés de façon répulsive. Un autre aspect intéressant apparaissant dans le diagramme énergétique est que les positions de résonance des états liants tendent vers la position de résonance du mode dipolaire de la plus grande particule, et les positions des états anti-liants tendent quant à elles vers la position du mode dipolaire de la plus petite particule.

Considérons maintenant le cas particulier d'homo-dimères, composés de particules identiques. Dans ce cas, les modes initiaux ont des coefficients de couplage avec l'excitation initiale identiques  $\kappa_0$  et résonnent à la même pulsation propre  $\omega_p$ . Anticipant l'égalité des coefficients de couplage mutuels ( $\kappa_{12} = \kappa_{21} = \kappa$ ) tout comme celle des amplitudes temporelles des modes hybrides résultants ( $a_1(t) = a_2(t) = a(t)$ ), les équations de modes couplés (2.36) sont simplifiées en une seule équation décrivant le mode de résonance de chacune des deux particules

$$\frac{da(t)}{dt} = [\text{Im}\{\omega_p\} + \kappa]a(t) + \kappa_0 f_0(t) e^{-j(\omega - \text{Re}\{\omega_p\})t} \quad (2.42)$$

En incluant dans cette dernière équation l'expression de l'amplitude temporelle du mode en fonction de son enveloppe temporelle (2.33), cela mène pour une excitation monochromatique à

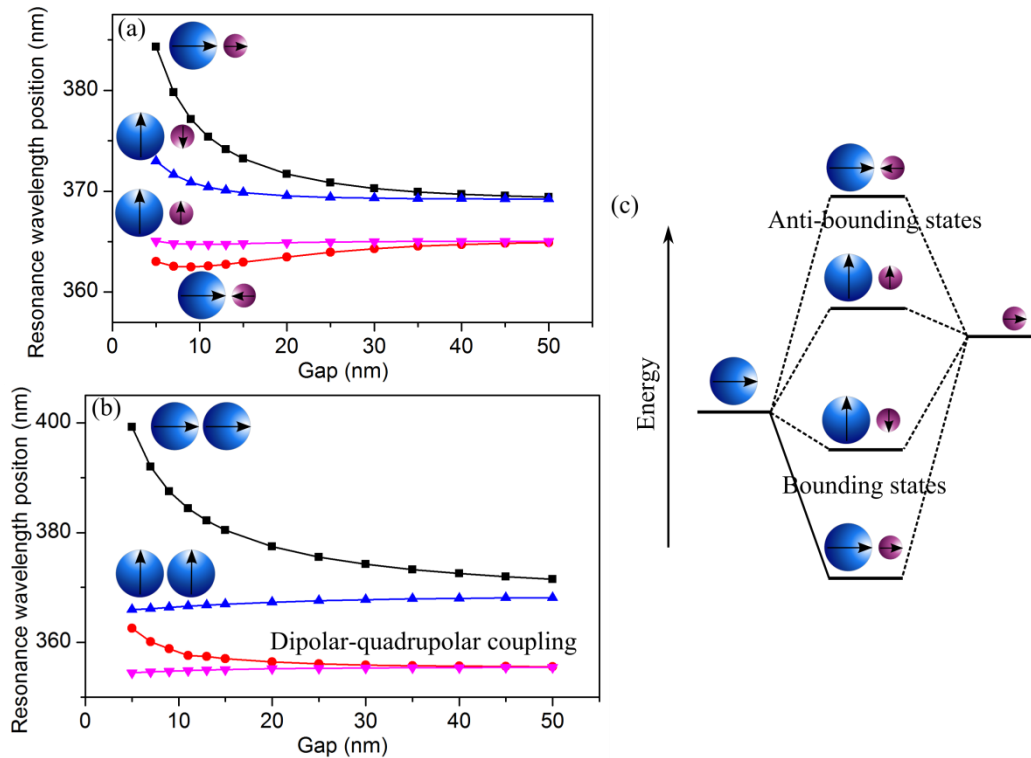
$$\tilde{a}(t) = -\frac{j\kappa_0}{\omega - \omega_p - j\kappa} = \frac{a^+}{\omega - \omega^+} \quad (2.43)$$

Ainsi, dans le cas de dimères composés de particules identiques avec les mêmes modes de résonance initiaux et excités par une onde plane incidente, leur couplage fait apparaître un unique mode hybride avec une pulsation complexe  $\omega^+ = \omega_p + j\kappa$  et une amplitude  $a^+ = j\kappa_0$ . Ainsi ce mode hybride possède la même amplitude que le mode initial, et sa pulsation de résonance est seulement décalée de la position initiale  $\omega_p$  par l'effet d'un terme de couplage mutuel  $j\kappa$ , comme c'est le cas dans la théorie des oscillateurs fortement couplés[79]. Une autre conséquence de cette dérivation est que les réponses résonantes des deux particules sont



exactement les mêmes. Ainsi, les modes hybrides de ce système excité par une onde plane incidente correspondent nécessairement à des modes brillants (liés à des réponses en phase), les modes sombres apparaissant comme étant « interdits » inexcitables par une telle onde incidente. Ce dernier point peut être qualitativement interprété en considérant les moments dipolaires opposés des deux particules induisant un moment résultant nul pour le dimère. Ainsi, les modes correspondant à des oscillations dipolaires des particules en opposition de phase ne peuvent pas être excités dans un homo-dimère, du moins lorsque les deux particules composant ce dimère sont soumises à une même excitation incidente.

Le diagramme énergétique d'un dimère composé de sphères de 20 nm de rayon est tracé dans la Figure 2-10b. En plus des modes hybrides schématisés et résultant de couplages entre modes dipolaire, d'autres modes sont représentés sur le graphique. Ces derniers résultent de couplages entre modes dipolaire et quadripolaire. Pour une description complète de l'ensemble des couplages se produisant dans un tel système, la description phénoménologique que nous avons dérivée doit être généralisée au cas de couplages croisés entre  $M$  différents modes.



**Figure 2-10.** Evolution de la position de résonance des différents modes hybrides avec la distance inter-particule, pour des dimères composés (a) de sphères de 20 nm et 10 nm de rayon et (b) de sphères identiques de 20 nm de rayon. (c) Représentation schématique de la répartition énergétique des modes hybrides.

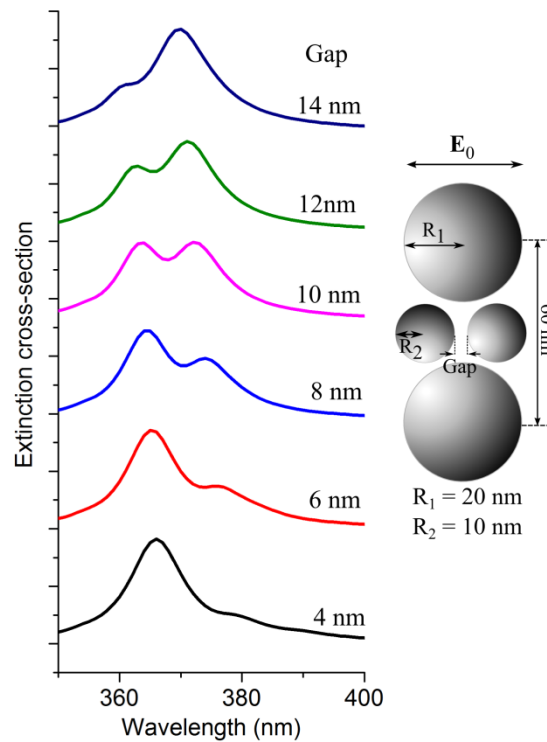
### III.4. Application aux résonances dans les quadrimères

Considérons maintenant un autre système où un couplage fort entre les modes plasmon apparaît. Ce système est schématiquement décrit dans la Figure 2-11, et consiste en un quadrimère composé d'une paire d'homo-dimères. Le premier dimère D1 est composé de

deux sphères de 20 nm de rayon disposées verticalement, avec un gap de 20 nm séparant leurs surfaces. Le second dimère D2 est quant à lui composé de deux sphères de 10 nm de rayon disposées horizontalement entre les particules de D1.

Lorsque ce système est illuminé par une onde plane incidente polarisée horizontalement selon d'axe de D2, les modes initiaux des deux dimères sont fortement couplés. En regard de la section précédente, ces modes initiaux consistent pour chaque dimère en un mode hybride où les sphères le composant se comportent comme des dipôles oscillant en phase, avec un moment dipolaire parallèle à la polarisation incidente. Ainsi, chaque dimère peut être vu comme un dipôle unique avec un moment dipolaire donné.

Le spectre d'extinction de ce système est donné dans la Figure 2-11 pour différents gaps séparant les sphères de D2. Ces spectres montrent les modes hybrides des quadrimères dans la réponse optique du système. Comme dans le cas de simples dimères, le couplage entre deux modes initiaux mène à la formation de modes hybrides avec des positions de résonance distinctes.

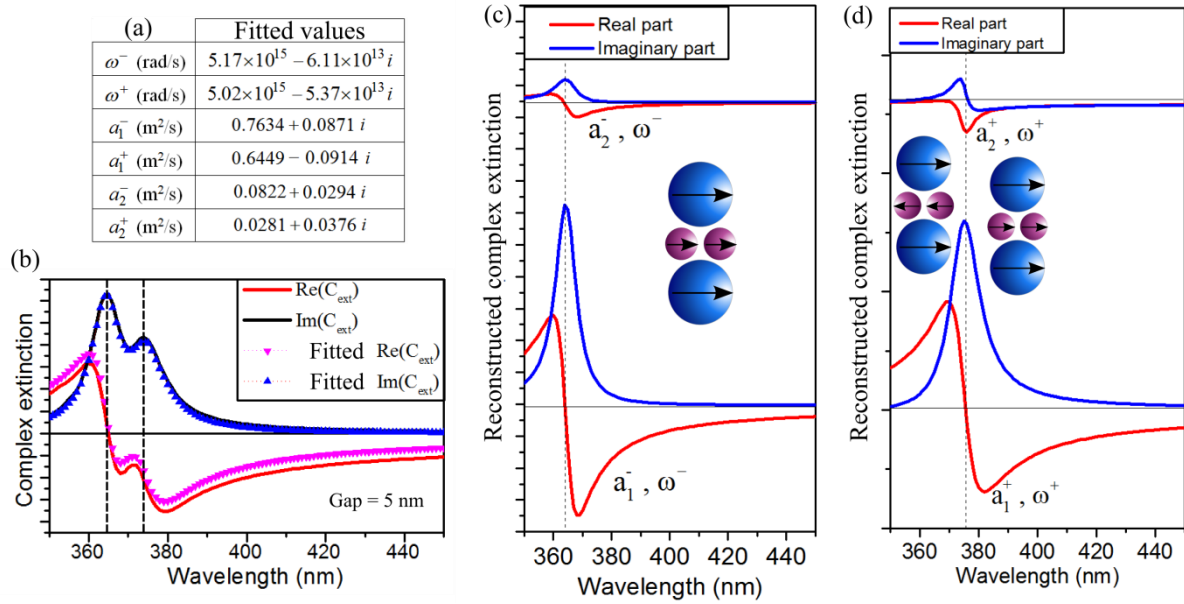


**Figure 2-11.** Section efficace d'extinction du système représenté schématiquement à droite, pour différents gaps entre les sphères composant le dimère horizontal.

La méthode d'extraction est utilisée dans ce système pour analyser les modes hybrides. Etant donnée la symétrie du système, la réponse optique tout comme la réponse singulière d'un dimère donné est la même pour les deux particules le constituant. Ainsi il est plus pratique de considérer les extinctions complexes partielles  $\tilde{C}_{ext}^{D1}$  et  $\tilde{C}_{ext}^{D2}$  des dimères, qui sont les sommes des extinctions des particules constituant chacun des dimères. Les résultats obtenus après extraction des paramètres de résonance sont donnés dans la Figure 2-12a, dans le cas d'un gap de 8 nm séparant les particules du dipôle D2. Dans ce cas, la partie singulière

extraite pour ce système reproduit très bien la réponse totale du système (Figure 2-12b), montrant la capacité de notre méthode à caractériser ce système.

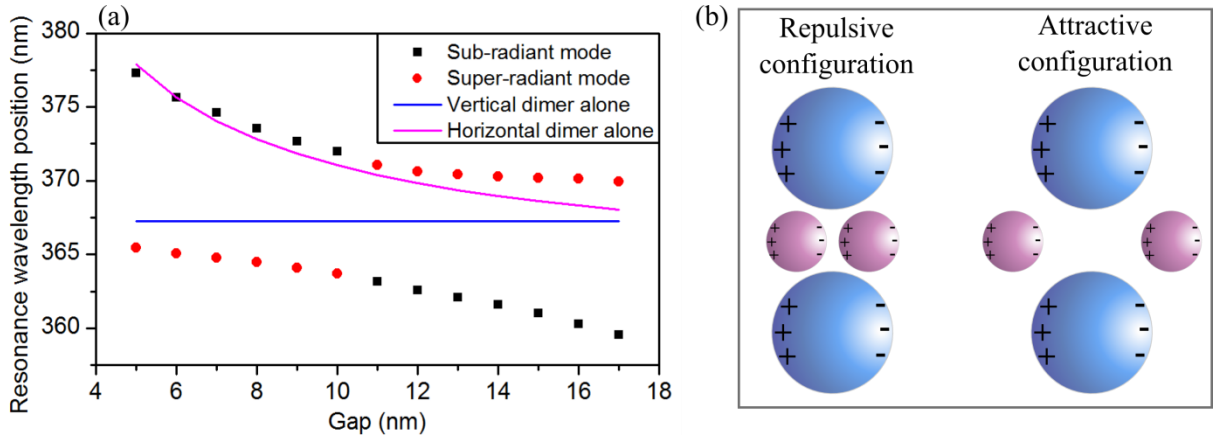
Comme pour le cas de simples dimères, les modes hybrides peuvent être identifiés par la considération des différences de phase entre les amplitudes de résonance. Pour le mode hybride résonant à la pulsation  $\omega^-$ , l'amplitude  $a_1^-$  liée à D1 est en phase avec  $a_2^-$  liée à D2 (Figure 2-12c). Ce mode peut ainsi être représenté comme des dipôles D1 et D2 oscillant en phase, menant à un moment dipolaire résultant élevé. Ainsi ce mode est hautement radiatif et peut être qualifié de brillant ou super-radiant. Dans le cas du mode résonant à  $\omega^+$ , les amplitudes de résonances ne sont plus en phase (Figure 2-12d), correspondant à des dipôles D1 et D2 oscillant en décalage de phase. Le moment dipolaire résultant est plus faible, ce mode est donc moins radiatif et peut être qualifié de sombre ou de sub-radiant.



**Figure 2-12.** (a) Caractéristiques de résonance extraites pour le système donné dans la Figure 2-11 avec un gap de 8 nm entre les particules du dimère horizontal. (b) Comparaison de l'extinction complexe totale avec sa partie singulière extraite. (c) et (d) donnent la contribution singulière de chaque dimère à chaque mode hybride.

Lorsque le gap entre les sphères de D2 décroît, la position de résonance initiale de ce dimère est décalée dans le rouge due à une augmentation de la force de couplage entre ces particules. Ce décalage induit une modification des positions de résonance des modes hybrides. La Figure 2-13a montre le diagramme énergétique des dimères couplés et non couplés, en fonction du gap dans D2. Les modes hybrides dans le système couplé montrent un croisement à un gap d'environ 11 nm. Pour les gaps inférieurs à 11 nm, les paramètres de résonance extraits indiquent que le mode brillant résonne aux basses longueurs d'onde et inversement pour le mode sombre. Le point de croisement induit une inversion d'énergie des modes hybrides : pour les gaps supérieurs à 11 nm, la situation est inversée. Ce comportement se caractérise par un changement de signe dans les coefficients de couplage mutuel au point de croisement. Comme les pulsations des modes hybrides sont directement reliées à ces coefficients de couplage mutuels (voir relations (2.41)), une inversion de signe de ces derniers induit une inversion d'énergie des pulsations. Une interprétation qualitative de cette inversion

d'énergie est donnée dans la Ref. [80], en considérant des changements dans les interactions coulombiennes entre les particules du système, comme illustré dans la Figure 2-13b.



**Figure 2-13.** (a) Diagramme énergétique des dimères couplés et non-couplés et (b) une illustration des interactions coulombiennes entre les particules du système.

## IV. Conclusion

Nous avons dans ce chapitre développé une méthode efficace permettant l'analyse des modes de résonance propres de particules uniques ainsi que de leur couplage dans des structures simples. Le principe de cette méthode repose sur une représentation analytique, sous forme d'une fonction singulière de la pulsation, de la réponse optique des nanostructures. Différentes fonctions peuvent être prises en compte pour caractériser ce que nous appelons réponse optique. Dans le cas de particules uniques, ce sont les coefficients de développement qui ont été utilisés alors que pour des ensembles de particules en interaction, il s'agit de l'extinction complexe. Chaque mode de résonance est caractérisé par une amplitude et par un pôle complexe dans la réponse optique, correspondant à sa pulsation propre, de laquelle on déduit la position et la largeur de la résonance. Un algorithme d'extraction est décrit pour la détermination de ces caractéristiques dans le cas de résonances uniques, puis est généralisé à la présence de résonances multiples dans le spectre d'extinction d'un système de particules.

La représentation analytique sous forme de fonction singulière des modes de résonance permet, au travers d'une analyse de Fourier, d'établir des équations phénoménologiques décrivant ces résonances dans le domaine temporel. Dans le cas de particules uniques, l'amplitude temporelle de chacun de ses modes propres peut être décrite au travers d'une équation différentielle du premier ordre avec des paramètres phénoménologiques rendant compte des pertes et du couplage avec l'excitation incidente. Cette approche peut également être généralisée à des modes interagissant entre eux en introduisant un système d'équations couplées où des termes de couplage mutuel interviennent pour rendre compte des interactions entre modes. Suivant cette formulation, la formation de modes hybrides dans les systèmes couplés peut être anticipée.

La méthode d'extraction des caractéristiques de résonance a dans une première partie été appliquée à des particules d'argent unique, avec une caractérisation de la position, la largeur

spectrale et l'amplitude de résonance des modes propres de sphères en fonction de leur taille. Nous avons également caractérisé l'émergence de modes dipolaires (quadripolaires, etc.) multiples dans le cas de particules sphéroïdales, avec des positions spectrales dépendantes de leur rapport d'aspect et des amplitudes dépendantes de la polarisation incidente.

Les modes hybrides de dimères ont ensuite été étudiés. Les modes dipolaires initiaux des sphères du dimère se couplent pour former dans le cas général des modes hybrides différenciés par la direction du moment dipolaire résultant et par des relations de phase entre les oscillations du moment dipolaire de chacune des particules. D'un point de vue énergétique, ces modes hybrides peuvent être vus comme des états liants et anti-liants, caractérisés respectivement par un décalage vers le rouge et vers le bleu de leur position de résonance à mesure que le couplage entre particules s'intensifie. Chacun de ces états peut constituer un mode brillant ou un mode sombre selon que les moments dipolaires s'ajoutent ou se soustraient.

Enfin, un système plus complexe composé de deux dimères en interaction a été étudié. La réponse optique de ce système présente également des modes hybrides très bien pris en compte par la représentation singulière de notre modèle et parfaitement caractérisés par la méthode d'extraction.

En conclusion, la méthode numérique d'extraction des caractéristiques de résonance combinée à l'approche phénoménologique permet une caractérisation efficace et une interprétation physique des différents modes de résonances plasmon et de leur couplage.



# **Chapitre 3 : Étude des modes de résonance de réseaux de particules métalliques et optimisation des méthodes de calcul dans le cas de systèmes périodiques**

## ***I. Introduction***

La méthode T-Matrix décrite dans le Chapitre 1 de ce manuscrit, et son extension à des ensembles de particules en interaction, permet de rendre compte de façon rigoureuse de la réponse optique de nanoparticules métalliques. Ainsi nous avons, sur la base de cette méthode, développé dans le Chapitre 2 une approche théorique et numérique pour la caractérisation des modes de résonances plasmon propres de particules uniques et de leur couplage dans des ensembles réduits de particules en interaction. Cette dernière étude a permis en particulier de mettre en évidence l'apparition de modes de résonances hybrides lors de couplages en champ proche de nanoparticules métalliques, ces modes hybrides pouvant donner lieu à des profils de résonance asymétriques de type Fano. L'un des intérêts principaux des couplages inter-particules se trouve dans les nombreuses possibilités d'arrangement spatial des particules, permettant ainsi de concevoir des structures répondant à des besoins spécifiques en termes d'application. L'objectif de ce chapitre s'inscrit dans cette optique d'étude d'arrangements plus complexes de particules. Ainsi, nous poserons les bases d'études et de développements théoriques permettant d'appréhender des systèmes complexes de nanoparticules métalliques.

Dans un premier temps, nous mettrons en évidence les différents modes de résonance apparaissant dans des réseaux de particules à une et deux dimensions. Ainsi, nous verrons que si les lignes de particules supportent des modes de résonances hybrides dont le nombre dépend du nombre de particules, les réseaux à deux dimensions présentent des résonances asymétriques (c'est-à-dire dont le profil n'est pas lorentzien, et pouvant être comparé à une résonance de type Fano) issues des couplages entre les modes de résonance des différentes lignes composant le réseau.

La seconde partie de ce chapitre porte sur les aspects calculatoires intervenant dans la résolution du problème de diffusion. Nous introduirons ainsi une méthode de résolution rapide des équations d'interaction dans le cas particulier d'arrangements périodiques des nanoparticules. L'approche qui sera utilisée est basée sur une utilisation de la transformée de Fourier rapide dans la résolution du système linéaire. Son implémentation permet de réduire la complexité de calcul à une dépendance linéaire du nombre de particules composant le système simulé.

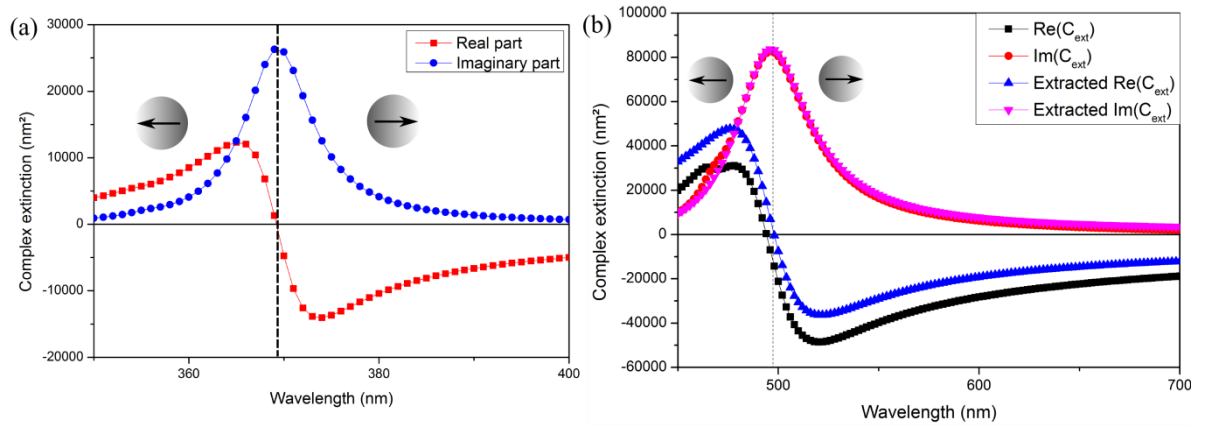
A la vue des éléments abordés, ce chapitre se présente autant comme une présentation d'études préliminaires que comme une perspective détaillée des futurs développements qui pourront être menés par la suite.

## ***II. Modes de résonance dans des réseaux de particules***

Dans cette section, nous nous intéressons aux modes de résonance de réseaux finis de nanoparticules métalliques. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un projet de collaboration avec la « Molecular Foundry » du Lawrence Berkeley National Laboratory, qui vise à réaliser expérimentalement des réseaux de particules, à les caractériser et à exploiter leurs propriétés optiques. Les résultats que nous présentons ici constituent ainsi une étude théorique préliminaire visant à caractériser les modes de résonance de réseaux de particules. Nous pouvons préciser ici que par la suite, les réseaux de particules pourront être dénommés par le terme de cristaux plasmoniques.

Tout comme dans le chapitre précédent, nous utiliserons l'extinction complexe pour étudier les différents modes de résonance des structures étudiées, sans toutefois utiliser la méthode d'extraction des paramètres de résonance. Ainsi dans chacun des cas, nous identifierons de façon qualitative les différents modes de résonances qui apparaîtront. Revenons tout d'abord brièvement sur le cas de l'argent et rappelons que l'extinction de particules d'argent est presque exclusivement dominée par les résonances plasmon. Si l'on considère le spectre d'extinction complexe d'une particule d'argent de 20 nm de rayon tel qu'il est donné dans la Figure 3-1a, la résonance dipolaire est caractérisée par une partie réelle de l'extinction présentant un changement de signe à la résonance et une partie imaginaire présentant un profil de résonance de type lorentzien. De plus, la phase de l'extinction est opposée à celle du moment dipolaire induit dans la particule. Ainsi, pour les longueurs d'onde inférieures à la position de résonance, le dipôle résultant oscille en opposition de phase avec l'onde incidente. Au contraire, dans les longueurs d'ondes supérieures à la position de résonance, le dipôle résultant oscille en phase par rapport au champ électrique de l'onde plane incidente. Ce comportement, typique des résonances dipolaires, peut ainsi être déduit qualitativement par l'interprétation de l'allure des courbes d'extinction complexe. Si nous passons maintenant au cas de particules d'or (dont la permittivité diélectrique est modélisée ici par le modèle de Drude), les courbes d'extinction d'une particule unique de 50 nm de diamètre (Figure 3-1b) montrent que ce comportement peut également être observé. Sur la base des méthodes présentées dans le chapitre précédent, nous utiliserons l'algorithme d'extraction des paramètres de résonances sur les structures basées sur des particules d'or afin d'identifier les différents modes y apparaissant. Nous pouvons noter ici que les résultats obtenus par cet algorithme sont plus stables en utilisant une fonction analytique pour décrire la permittivité diélectrique de l'or. C'est pourquoi nous utiliserons par la suite le modèle de Drude décrit au Chapitre 1 pour le calcul de cette permittivité.

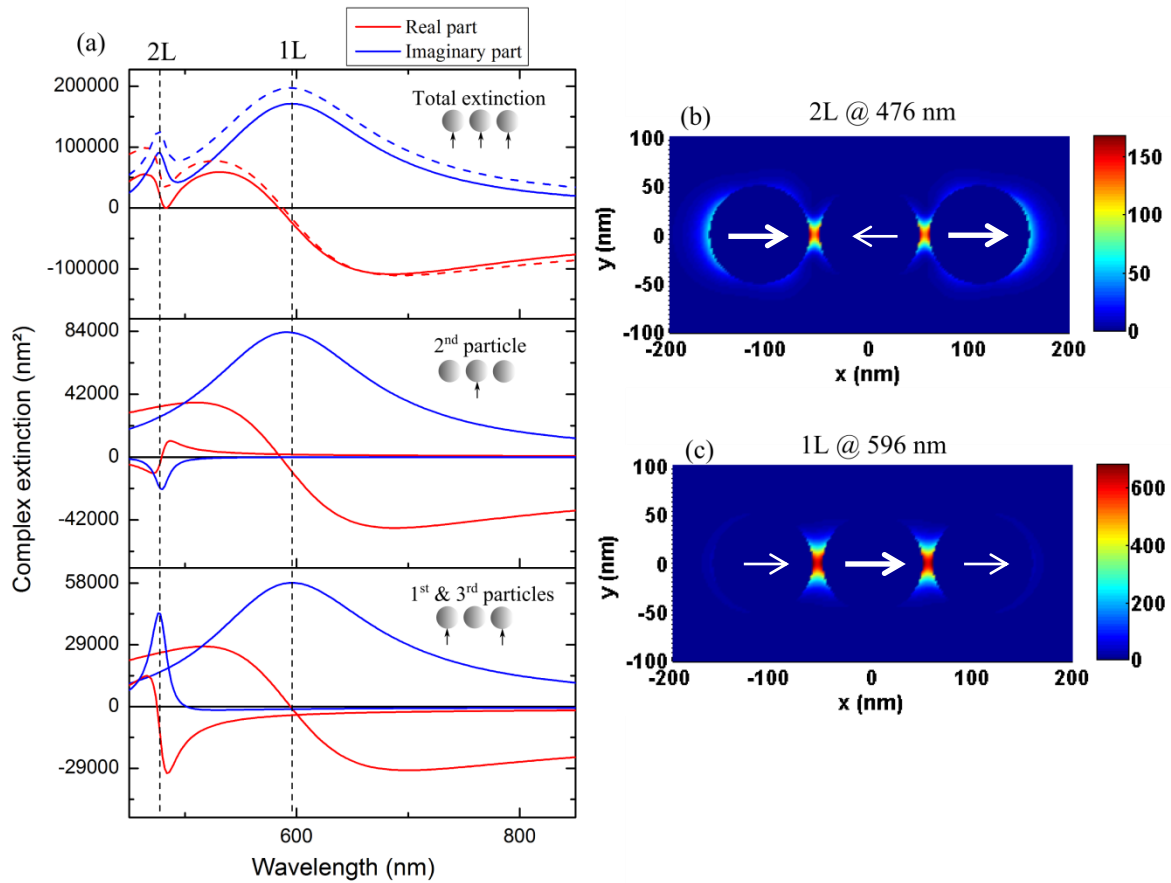




**Figure 3-1.** Spectres d'extinction complexe (a) d'une sphère d'argent de 20 nm de rayon et (b) d'une sphère d'or de 50 nm de rayon. Ces calculs sont donnés pour des particules dans le vide.

## II.1. Modes hybrides de lignes de particules

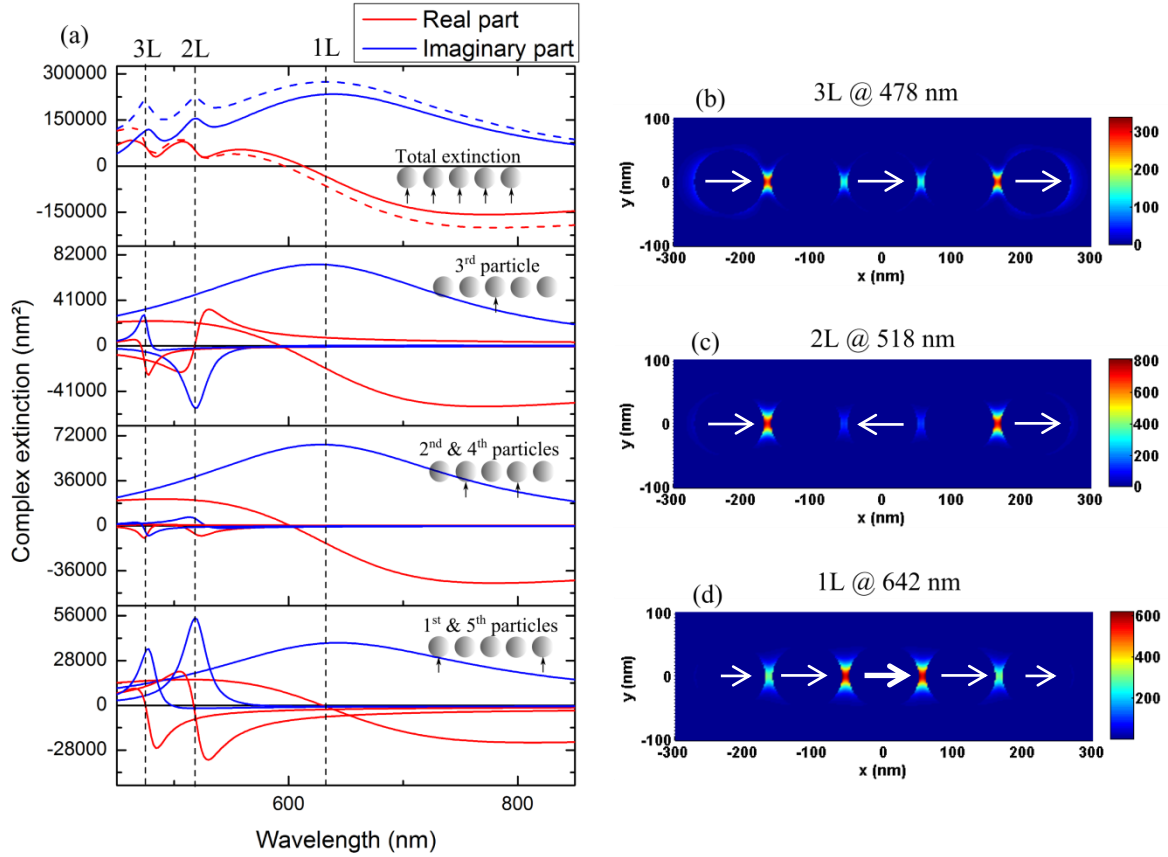
Nous nous proposons de démarrer notre étude par des lignes finies de nanoparticules, en commençant par le cas de trois sphères d'or de 50 nm de rayon alignées avec une période de 110 nm et illuminées par une onde plane polarisée parallèlement à la ligne. Ce système présente deux modes de résonance visibles dans les spectres d'extinction (Figure 3-2a). L'observation des parties résonantes extraites pour chacun des modes montre tout d'abord que le mode de plus faible énergie (correspondant au mode fondamental noté 1L et résonant à une position de 596 nm) est caractérisé par une oscillation en phase des moments dipolaires de l'ensemble des particules de la ligne. La cartographie de l'intensité du champ proche, montré dans la Figure 3-2c et obtenue à la longueur d'onde de résonance, montre une importante exaltation du champ entre les particules. Le second mode de résonance (noté 2L et résonant à 476 nm) apparaît quant à lui être caractérisé par une opposition de phase des moments dipolaires de la particule centrale d'une part et des deux autres particules d'autre part. La cartographie d'intensité du champ proche total à la longueur d'onde de résonance de ce mode (Figure 3-2b) montre une exaltation de champ moindre que dans le cas du mode fondamental. Ces deux modes de résonance correspondent aux seuls modes hybrides excitables du système compte tenu de la polarisation de l'onde plane incidente. Il est ainsi à noter que la ligne de particule possède d'autres modes longitudinaux dont l'excitation requiert une polarisation différente de l'onde plane incidente [81].



**Figure 3-2.** (a) Extinctions totale et parties résonantes partielles d'une ligne de trois sphères d'or de 50 nm de rayon, une période de 110 nm et illuminée par une onde plane polarisée parallèlement à la ligne. Les pointillés indiquent la contribution purement résonante au spectre d'extinction total du système. Cartographie de l'intensité du champ proche à (b) 476 nm et (c) 596 nm, dans un plan parallèle à la polarisation incidente et passant par le centre des particules.

Si nous augmentons maintenant le nombre de particules à 5, en gardant les mêmes tailles de particules et la même période que précédemment (Figure 3-3a), nous pouvons observer la présence des modes 1L et 2L décrits dans le cas précédent d'une ligne de trois particules. Ainsi, l'extraction des contributions résonantes de chacune des particules montre que le mode fondamental 1L correspond toujours à une oscillation en phase des moments dipolaires de toutes les particules du système. Dans le cas de la résonance 2L, il apparaît cette fois-ci que le moment dipolaire de la particule centrale oscille en opposition de phase par rapport à celui des particules extrêmes de la ligne, avec une contribution négligeable des particules intermédiaires. Un troisième mode de résonance (que nous noterons 3L) apparaît, qui n'avait pas été observé dans la ligne de trois particules. Ce dernier est caractérisé par une oscillation en phase des moments dipolaires de la particule centrale et des particules extrêmes de la ligne, avec une contribution négligeable des particules intermédiaires. La cartographie d'intensité du champ proche montre à la longueur d'onde de résonance du mode fondamental (Figure 3-3d) montre une exaltation de champ dont l'amplitude diminue avec la distance au centre de la ligne. A la longueur d'onde de résonance du mode 2L (Figure 3-3c), l'intensité du champ proche est par contre très bien localisées entre la première et deuxième, et entre la quatrième

et dernière particule, avec une amplitude maximale supérieure à celle du mode fondamental. Enfin, dans le cas du mode 3L (Figure 3-3b), l'intensité du champ proche se trouve également être plus localisée aux extrêmes de la ligne, avec toutefois une amplitude non négligeable de part et d'autre de la particule centrale.

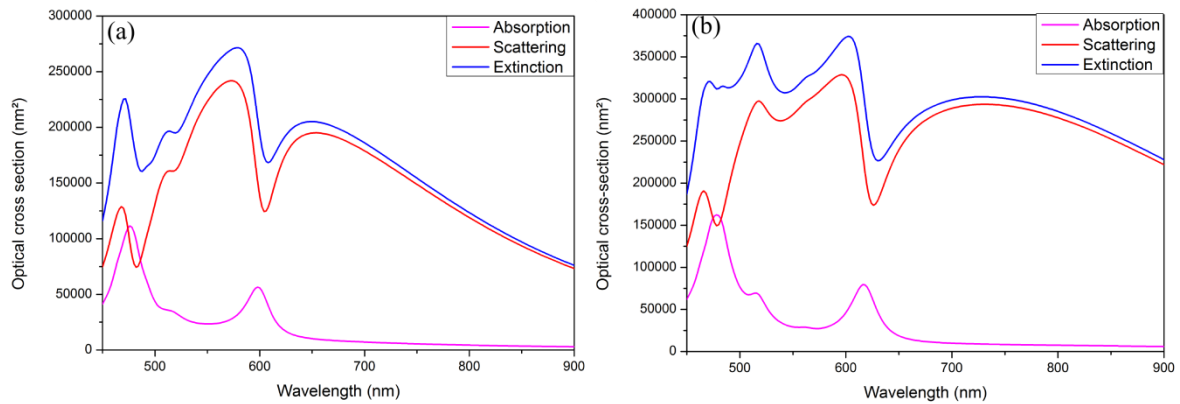


**Figure 3-3.** (a) Extinctions totale et parties résonantes partielles d'une ligne de cinq sphères d'or de 50 nm de rayon, une période de 110 nm et illuminée par une onde plane polarisée parallèlement à la ligne. Les pointillés indiquent la contribution purement résonante au spectre d'extinction total du système. Cartographie de l'intensité du champ proche à (b) 478 nm, (c) 518 nm et (d) 642 nm, dans un plan parallèle à la polarisation incidente et passant par le centre des particules.

## II.2. Résonances dans des réseaux à deux dimensions

Après avoir caractérisé les modes de résonance dans des lignes comportant un nombre assez restreint de particules, nous proposons de diriger notre étude vers des réseaux à deux dimensions de particules. Ce choix est justifié par l'intérêt que présente ces structures, dans le sens où une résonance Fano apparaît dans les spectres optiques de ces réseaux lorsqu'ils sont illuminés par une onde plane polarisée selon l'une des dimensions. La Figure 3-4 montre les spectres d'extinction, de diffusion et d'absorption de réseaux de 3x3 et 3x5 sphères d'or de 50 nm de rayon, avec une période de 110 nm. Dans chacun de ces systèmes des profils de résonance asymétriques apparaissent, caractérisés par un creux marqué dans les spectres

d'extinction et de diffusion ainsi que par un pic de résonance dans les spectres d'absorption. Ces résonances caractéristiques laissent envisager la possibilité de résonances de type Fano dans ce système.

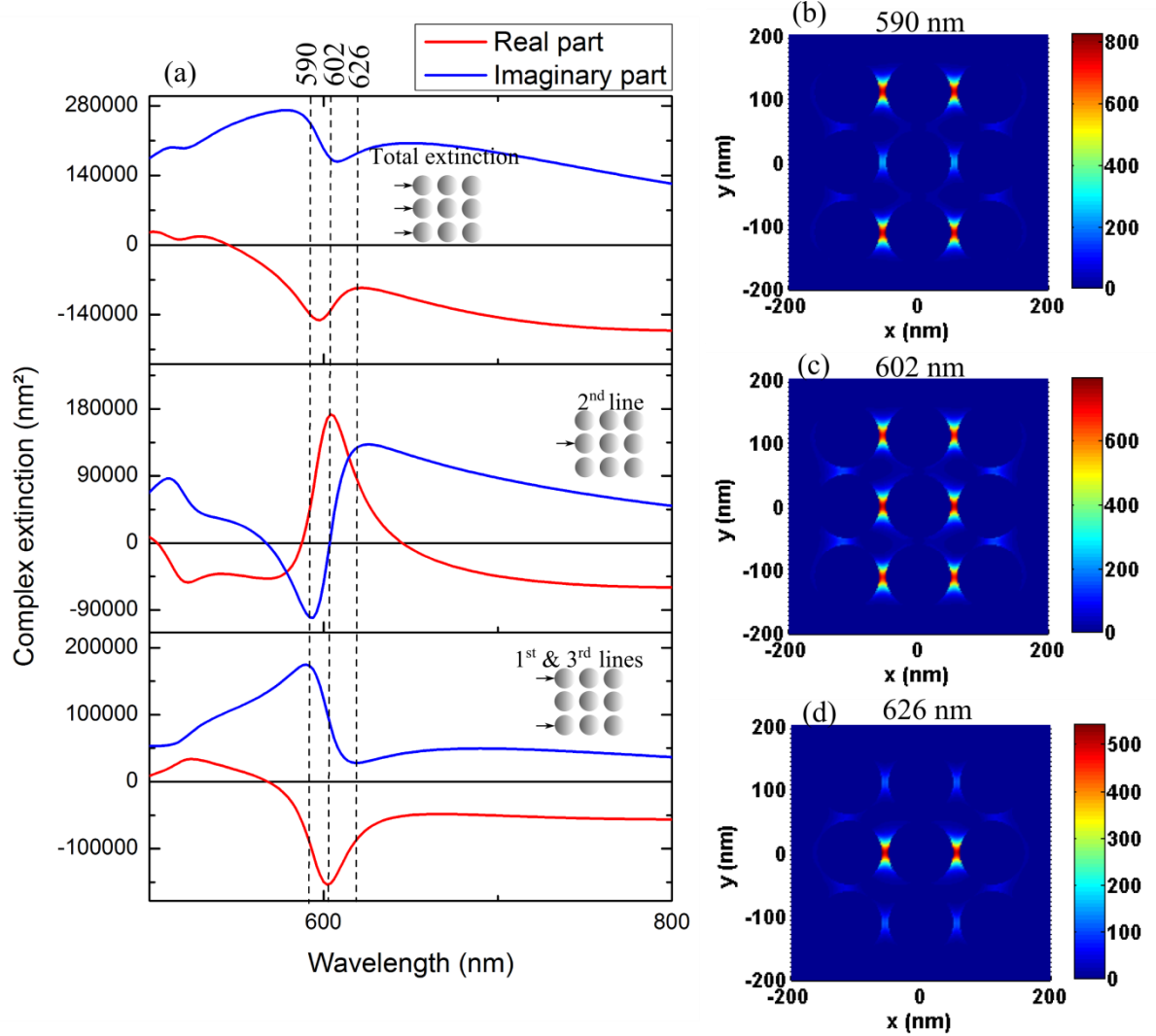


**Figure 3-4.** Sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction de réseaux de (a) 3x3 et (b) 3x5 particules d'or sphériques. Les deux réseaux ont une période de 110 nm et les sphères ont un rayon de 50 nm. L'onde plane incidente est polarisée horizontalement.

La Figure 3-5a montre les spectres d'extinction totale et partielles du réseau de 3x3 particules. Si l'on considère chacune des lignes de particules, le couplage de leur mode fondamental donne lieu à l'apparition de modes de résonance hybrides. L'extraction des paramètres de résonance de ces modes hybrides n'a pas permis d'obtenir de résultat concluant pour interpréter la nature de ces modes. Seule une analyse qualitative des spectres d'extinction est alors proposée afin d'émettre des hypothèses quant à la nature des modes en présence dans le système. Ainsi, les spectres d'extinction de ces lignes semblent présenter une résonance centrée sur le maximum d'absorption du système, et les spectres de chacune des lignes semblent faire apparaître un décalage de phase de  $\pi/2$  par rapport à une résonance dipolaire classique, c'est-à-dire que la partie réelle de l'extinction complexe des lignes de particules présente un profil lorentzien alors que sa partie imaginaire présente un changement de signe à la longueur d'onde de résonance. De plus, il apparaît que l'ensemble formé par la première et dernière ligne d'une part, et la deuxième ligne d'autre part présentent une opposition de phase indiquant que leurs moments dipolaires résultants oscillent également en opposition de phase. Le profil de résonance atypique présent dans le spectre d'extinction résulte donc de la somme de profils de résonances ne correspondant plus à des lorentziennes.

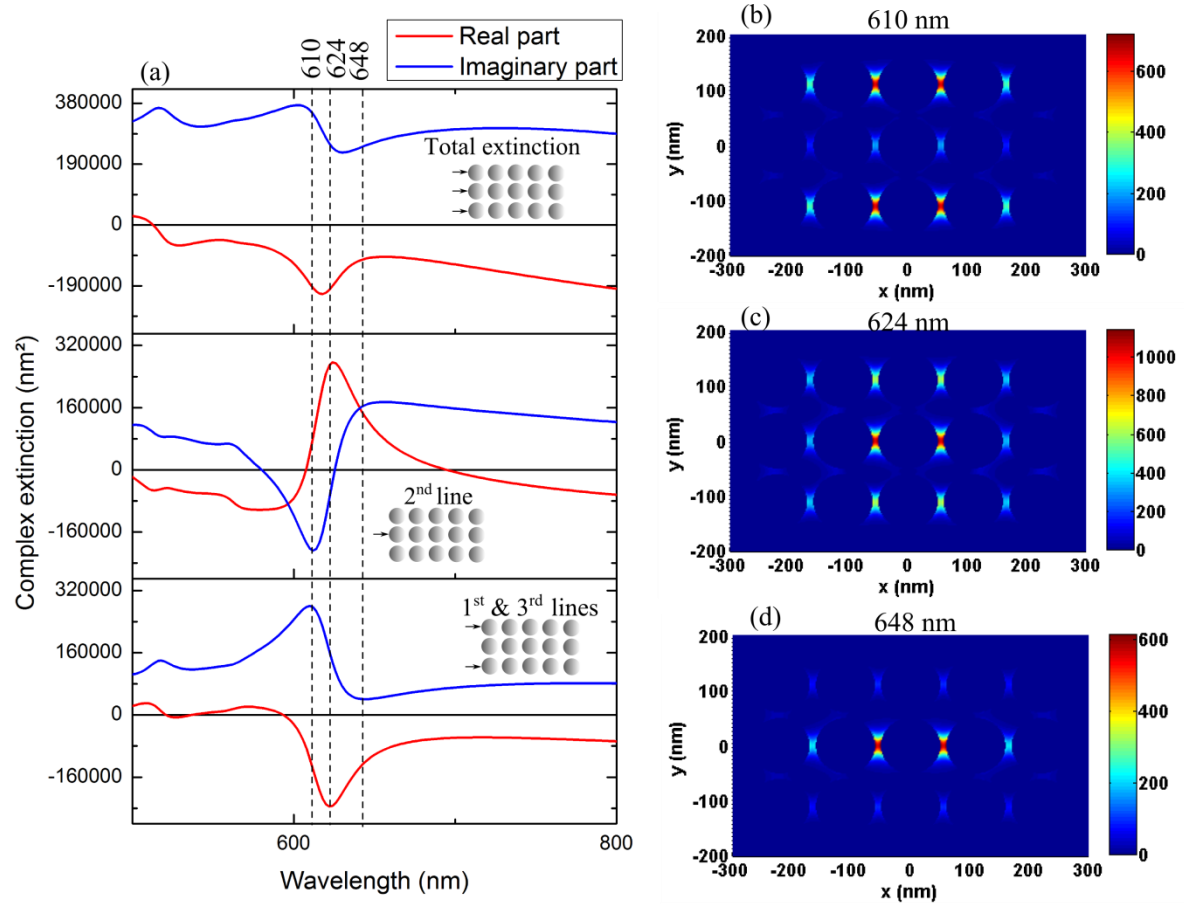
Un aspect intéressant de cette structure se trouve dans la localisation des exaltations de champ en fonction de la longueur d'onde d'excitation de la structure. Ainsi, il apparaît (Figures 3-5b et 3-5d) qu'il est possible d'induire des exaltations de champs localisées sur les première et dernière lignes ou bien sur la ligne centrale. Cette localisation du champ proche peut être optimisée en utilisant les spectres d'extinctions partielles. En effet, on remarque que l'intensité du champ localisé sur une ligne est liée à l'amplitude de la partie imaginaire de son extinction. Ainsi, l'excitation de la structure à la longueur d'onde correspondant à un maximum de cette partie imaginaire semble correspondre à une exaltation maximale du champ sur la ligne associée. La longueur d'onde d'excitation optimale des première et

dernière ligne du système de 3x3 particules se trouve à 584 nm et la longueur d'onde d'excitation optimale de la ligne centrale se trouve à 632 nm. Un autre point intéressant est que le maximum de la partie imaginaire associée aux lignes extrêmes correspond à un minimum de celle associée à la ligne centrale, et vice versa. Ceci se traduit par le fait que l'exaltation du champ dans une partie du système se fait aux dépens de l'autre partie, ce qui permet d'obtenir des confinements de champ très bien localisés.



**Figure 3-5.** (a) Extinctions totale et partielles d'un réseau de 3x5 sphères d'or de 50 nm de rayon, avec une période de 110 nm et illuminé par une onde plane polarisée horizontalement. Cartographies de l'intensité du champ proche à (b) 584 nm, (c) 606 nm et (d) 632 nm, dans un plan parallèle à la polarisation incidente et passant par le centre des particules.

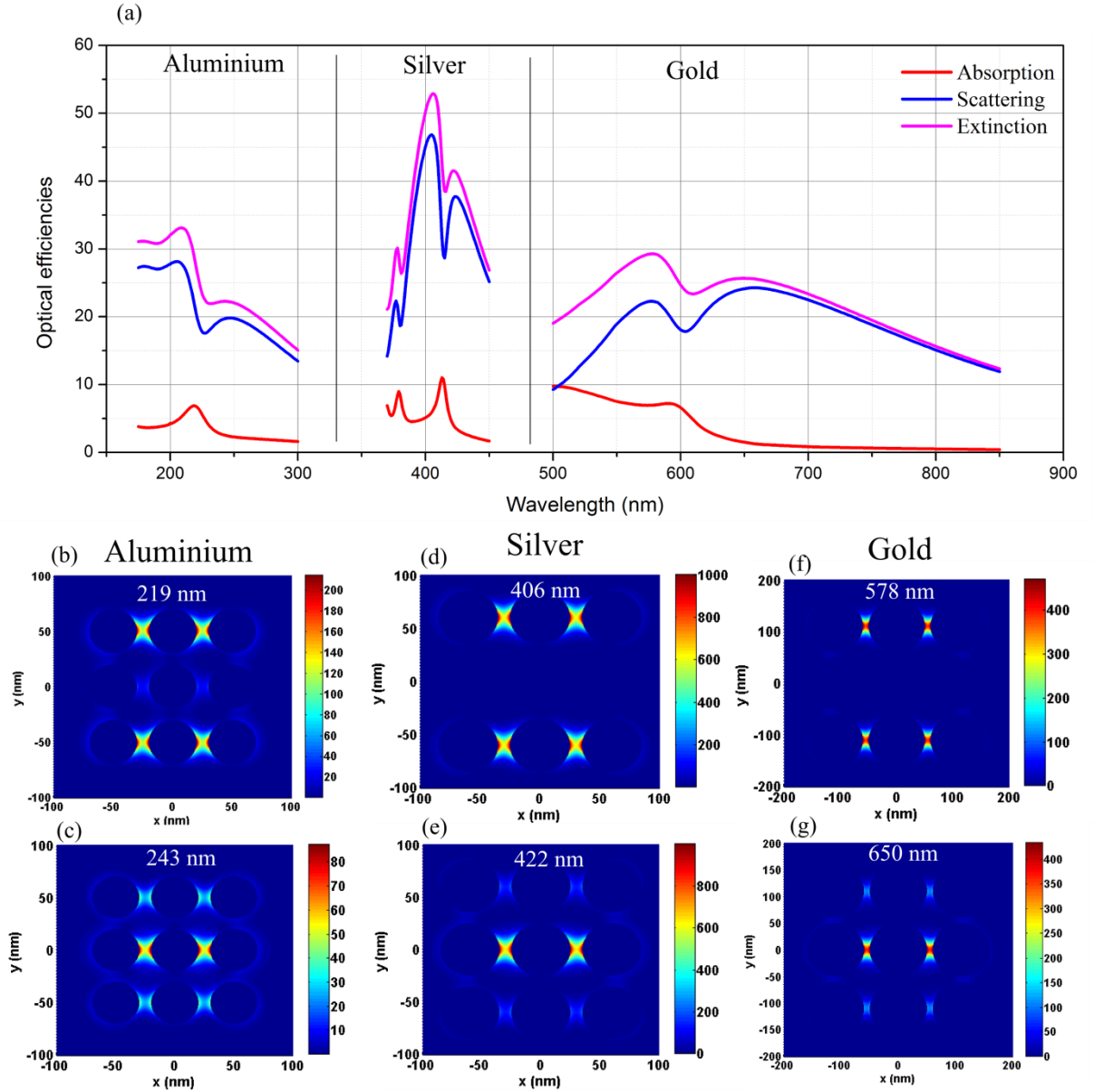
Le comportement observé dans le réseau de 3x3 particules peut être retrouvé dans d'autres structures périodiques finies. Ainsi par exemple, la Figure 3-6 montre le même type de résultats dans le cas d'un système composé de trois lignes de cinq particules. Le couplage des modes fondamentaux des différentes lignes donne lieu aux mêmes types de résonances que dans le cas de la structure précédente. Les cartographies d'intensité du champ proche (Figure 3-6b et 3-6d) montrent également la possibilité d'effectuer un contrôle spectral de la position spatiale des exaltations de champ dans la structure.



**Figure 3-5.** (a) Extinctions totale et partielles d'un réseau de 5x5 sphères d'or de 50 nm de rayon, avec une période de 110 nm et illuminé par une onde plane polarisée horizontalement. Cartographies de l'intensité du champ proche à (b) 604 nm, (c) 623 nm et (d) 660 nm, dans un plan parallèle à la polarisation incidente et passant par le centre des particules.

Les propriétés très intéressantes et originales de ces cristaux plasmoniques peuvent ouvrir la voie à un nouveau type de composants plasmoniques. En vue de potentielles études ou applications de ce phénomène de localisation spatiale du champ contrôlé par la longueur d'onde d'excitation, nous pouvons montrer ici que les résonances à l'origine de ce comportement apparaissent aussi dans des cristaux plasmoniques basés sur d'autres matériaux comme l'aluminium et l'argent. Ainsi, la Figure 3-7 montre les sections efficaces de cristaux formés de 3x3 particules d'aluminium, d'argent et d'or. Chacun de ces matériaux offre des résonances plasmon dans différentes régions spectrales (dans l'UV pour l'aluminium, le visible pour l'argent et le visible-infrarouge pour l'or). Les résonances caractéristiques des cristaux sont ainsi observés avec ces différents matériaux, avec dans chaque cas la possibilité de localiser le champ proche sur l'une ou l'autre des lignes du système en l'excitant à des longueurs d'ondes correspondant aux maximums des pics de résonance observés dans le spectre d'extinction des structures. (Figures 3-7b à 3-7g).





**Figure 3-6.** (a) Sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction de réseaux de  $3 \times 3$  sphères d'aluminium, d'argent et d'or dans lesquelles les rayons des sphères sont respectivement de 20 nm, 25 nm et 50 nm. Cartographies de l'intensité du champ proche aux maxima du spectre d'extinction pour les structures (b)-(c) d'aluminium, (d)-(e) d'argent et (f)-(g) d'or.

### III. Optimisation des méthodes de calcul pour des réseaux périodiques de particules

Dans cette partie, nous nous intéressons aux aspects calculatoires du calcul de diffusion par des ensembles de particules. La résolution du problème de diffusion est ramenée à la résolution d'un système linéaire d'équations dont les inconnues sont les coefficients de diffusion de chacune des particules. Dans certains cas, il est nécessaire de simuler un nombre relativement élevé de particules, et la résolution du système devient alors très gourmande en

temps. En général, la résolution d'un système linéaire se fait par des méthodes itératives réduisant la complexité de calcul à  $O(N_e^2)$ , où  $N_e$  est le nombre d'équations formant le système, comparé à une complexité en  $O(N_e^3)$  d'une inversion directe de matrice [78]. Malgré leur réduction du nombre d'opérations nécessaires pour la résolution du système, les méthodes itératives utilisées telles quelles demandent des temps de calcul encore très élevés lorsque le nombre de particules devient conséquent.

Certaines méthodes permettent de réduire la complexité de résolution du système linéaire à  $O(N_e \log N_e)$ . Ainsi, dans le cas de réseaux périodiques de particules, la forme du système permet d'utiliser la transformée de Fourier pour en simplifier le traitement [82], [83]. Une autre approche, utilisant l'algorithme de la « Fast Multipole Method » [84], [85] (FMM) permet également d'obtenir une complexité de calcul en  $O(N_e \log N_e)$  en simplifiant le traitement des interactions à longue distance entre les particules. Nous verrons donc dans ce chapitre comment la première de ces méthodes est mise en œuvre pour accélérer les calculs de diffusion dans le cas de réseaux périodiques de nanoparticules.

### III.1. Méthodes générales de résolution des équations d'interaction

Pour rappel, le système linéaire caractérisant le problème de diffusion multiple est établi à partir des équations d'interaction de l'ensemble des particules, dont chacune d'entre elles s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{f}^i \\ \mathbf{g}^i \end{pmatrix} - \mathbf{T}_i \sum_{j \neq i} {}^t \mathbf{H}^{ij} \begin{pmatrix} \mathbf{f}^j \\ \mathbf{g}^j \end{pmatrix} = \mathbf{T}_i \begin{pmatrix} \mathbf{a}^i \\ \mathbf{b}^i \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

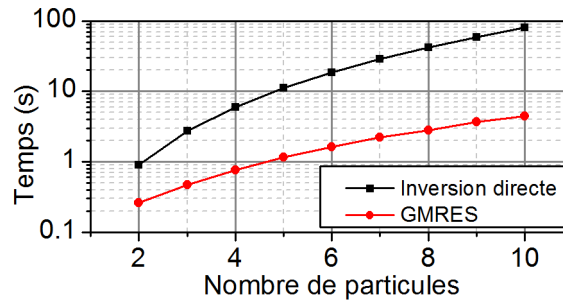
Dans cette équation,  $\mathbf{f}^i$  et  $\mathbf{g}^i$  sont des vecteurs contenant les coefficients de diffusion de la  $i^{\text{ème}}$  particule,  $\mathbf{a}^i$  et  $\mathbf{b}^i$  contiennent les coefficients de l'onde incidente dans le système de coordonnées de la  $i^{\text{ème}}$  particule,  $\mathbf{T}_i$  est sa matrice de transition et  ${}^t \mathbf{H}^{ij}$  la matrice de translation transposée permettant d'exprimer les coefficients d'expansion de la  $j^{\text{ème}}$  particule dans le système de coordonnées centré sur la  $i^{\text{ème}}$  particule. En pratique, le nombre de coefficients de diffusion pris en compte pour chacune des particules est  $N_h = 2[(N+1)^2 - 1]$  avec  $N = n_{\max}$  l'indice de troncation fixé. Ainsi, en considérant l'équation d'interaction (3.1) pour chacune des  $N_p$  particules à caractériser, le système linéaire à résoudre est formé de  $N_e = N_p N_h$  équations. A nombre d'harmoniques fixe, la taille du système est donc proportionnelle au nombre de particules présentes.

Deux grands groupes de moyens conventionnels existent pour la résolution des systèmes linéaires. Le premier repose sur une inversion directe de matrice en utilisant des méthodes comme le pivot de Gauss ou bien la factorisation LU. Le second groupe, plus adapté à la résolution des grands systèmes, regroupe quant à lui les méthodes de résolution itératives comme les méthodes de minimisation du résidu (GMRES [46]), du gradient conjugué (CG) ou bi-conjugué (BiCG). Une inversion directe de matrice nécessite  $O(N_e^3)$  opérations contre



$O(N_e^2)$  pour les méthodes itératives. Cette différence provient du fait que les méthodes itératives nécessitent une multiplication Matrice-Vecteur à chacune des itérations effectuées. Cette multiplication, qui constitue la majorité des opérations effectuées, a une complexité proportionnelle au carré du nombre d'éléments du vecteur.

La comparaison du temps de calcul de la réponse optique de mêmes systèmes de particules, en utilisant la méthode directe du pivot de Gauss et la méthode itérative GMRES, montre bien des écarts croissant de temps de calcul à mesure de l'augmentation du nombre de particules prises en comptes (Figure 3-7). Ainsi cet exemple montre bien l'avantage, en terme de temps de calcul, de l'utilisation d'une méthode itérative (il est à préciser ici que les deux méthodes donnent exactement les mêmes résultats). Néanmoins, à partir de quelques dizaines de particules, mêmes les méthodes itératives commencent à nécessiter des temps de calculs importants. Afin d'optimiser les procédures de calculs et ainsi gagner en nombre d'opérations effectuées, nous nous proposons de considérer le cas particulier d'arrangements périodiques de particules, pour lesquelles la complexité de calcul pourra être améliorée en  $O(N_e \log N_e)$ .



**Figure 3-7.** Temps de résolution du problème de diffusion, pour une longueur d'onde, en fonction du nombre de particules traitées, et pour deux méthodes de résolution de systèmes linéaires différentes. Des particules d'argent de 20 nm de rayon sont agencées linéairement avec une période de 50 nm. L'onde plane incidente est polarisée linéairement selon cette ligne de particules.

### ***III.2. Utilisation de la transformée de Fourier pour des réseaux périodiques de particules***

Nous pouvons écrire l'ensemble des équations d'interaction (3.1) sous la forme d'une équation matricielle générale

$$\mathbf{T}\mathbf{a} = \mathbf{M}\mathbf{f} \quad (3.2)$$

où les vecteurs  $\mathbf{f}$  et  $\mathbf{a}$  de longueur  $N_e$  contiennent tous les coefficients relatifs aux ondes respectivement diffusées et incidente. Au vu de la forme des équations (3.1), la matrice  $\mathbf{M}$  peut de mettre sous la forme  $\mathbf{M} = \mathbf{I} - \mathbf{TH}$  avec  $\mathbf{I}$  la matrice identité et  $\mathbf{T}$  la matrice formée des matrices de transitions :

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \mathbf{T}_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \mathbf{T}_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{T}_3 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \mathbf{T}_{N_p} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

La matrice  $\mathbf{H}$  est quant à elle formée des matrices de translation :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0 & {}^t\mathbf{H}^{12} & {}^t\mathbf{H}^{13} & \cdots & {}^t\mathbf{H}^{1N_p} \\ {}^t\mathbf{H}^{21} & 0 & {}^t\mathbf{H}^{23} & \cdots & {}^t\mathbf{H}^{2N_p} \\ {}^t\mathbf{H}^{31} & {}^t\mathbf{H}^{32} & 0 & \cdots & {}^t\mathbf{H}^{3N_p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ {}^t\mathbf{H}^{N_p 1} & {}^t\mathbf{H}^{N_p 2} & {}^t\mathbf{H}^{N_p 3} & \cdots & 0 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

A chaque itération de la méthode GMRES, un produit  $\mathbf{M}\mathbf{v}_i$  est effectué, où  $\mathbf{v}_i$  un vecteur donnant la solution approchée du système (3.2) à la  $i^{\text{ème}}$  itération. Comme nous l'avons précisé précédemment, ce produit de complexité  $O(N_e^2)$  constitue la majorité du temps de calcul nécessaire par cette méthode. Si nous décomposons maintenant le produit  $\mathbf{M}\mathbf{v}_i$  sous la forme  $\mathbf{v}_i + \mathbf{T}\mathbf{H}\mathbf{v}_i$ , nous pouvons remarquer que le produit  $\mathbf{H}\mathbf{v}_i$  est celui qui nécessite le plus d'opérations. Par la suite, nous allons montrer comment un réseau périodique de particules permet d'obtenir une structure de la matrice  $\mathbf{H}$  permettant de réduire la complexité de ce dernier produit.

### III.2.a) Cas de réseaux à une dimension

Considérons le système schématisé sur la Figure 3-8. Ce système est composé de  $N_p$  particules (pas nécessairement identiques) alignées de façon périodique, formant un réseau de période  $d$ .



**Figure 3-8.** Schéma d'un réseau à une dimension de  $N_p$  particules.

Du fait de cette périodicité, les matrices  $\mathbf{H}^{ij}$ , transformant les harmoniques sphériques du système de coordonnées centré sur la  $j^{\text{ème}}$  particule vers celui de la  $i^{\text{ème}}$  particule, admettent les égalités suivantes dans le cas de particules séparées d'une période :

$$\begin{cases} \mathbf{H}^{12} = \mathbf{H}^{23} = \cdots = \mathbf{H}^{i,i+1} = \cdots = \mathbf{H}^{N_p-1, N_p} = \mathbf{H}^1 \\ \mathbf{H}^{21} = \mathbf{H}^{32} = \cdots = \mathbf{H}^{i+1,i} = \cdots = \mathbf{H}^{N_p, N_p-1} = \mathbf{H}^{-1} \end{cases} \quad (3.5)$$

Dans ces dernières relations, les matrices  $\mathbf{H}^1$  et  $\mathbf{H}^{-1}$  désignent donc des translations entre deux points séparés d'une période. De la même façon, nous pouvons définir les matrices  $\mathbf{H}^2$  et  $\mathbf{H}^{-2}$  caractérisant des translations entre deux points séparés de  $2d$ , et ainsi de suite.

Finalement, la matrice  $\mathbf{H}$  de ce réseau périodique de particules peut s'écrire de la façon suivante :

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 0 & {}^t\mathbf{H}^1 & {}^t\mathbf{H}^2 & {}^t\mathbf{H}^3 & \dots & {}^t\mathbf{H}^{N_p-1} \\ {}^t\mathbf{H}^{-1} & 0 & {}^t\mathbf{H}^1 & {}^t\mathbf{H}^2 & \dots & {}^t\mathbf{H}^{N_p-2} \\ {}^t\mathbf{H}^{-2} & {}^t\mathbf{H}^{-1} & 0 & {}^t\mathbf{H}^1 & \dots & {}^t\mathbf{H}^{N_p-3} \\ {}^t\mathbf{H}^{-3} & {}^t\mathbf{H}^{-2} & {}^t\mathbf{H}^{-1} & 0 & \dots & {}^t\mathbf{H}^{N_p-4} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ {}^t\mathbf{H}^{1-N_p} & {}^t\mathbf{H}^{2-N_p} & {}^t\mathbf{H}^{3-N_p} & {}^t\mathbf{H}^{4-N_p} & \dots & 0 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

La matrice  $\mathbf{H}$  réécrite sous cette forme correspond à une matrice de Toeplitz, c'est-à-dire une matrice dont les éléments sur chacune des diagonales descendantes sont égaux. La prochaine étape consiste à transformer cette matrice en matrice circulante, c'est-à-dire une matrice dont chacune des lignes correspond à une permutation circulaire de la précédente. Une telle matrice de  $n \times n$  éléments s'écrit de façon générale comme :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_0 & c_1 & c_2 & \dots & c_{n-1} \\ c_{n-1} & c_0 & c_1 & \dots & c_{n-2} \\ c_{n-2} & c_{n-1} & c_0 & \dots & c_{n-3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_1 & c_2 & c_3 & \dots & c_0 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Etant données ces relations entre les lignes, une matrice circulante peut être caractérisée uniquement par sa première ligne. L'une des propriétés les plus intéressantes des matrices circulantes est que sa multiplication par un vecteur peut être effectuée par un produit de convolution. Si l'on note  $\mathbf{C}_1$  la première ligne d'une matrice circulante, cela signifie concrètement que le produit de  $\mathbf{C}$  par un vecteur  $\mathbf{v}$  peut s'écrire comme

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{v} = TF^{-1}(\tilde{\mathbf{C}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{v}}) \quad (3.8)$$

où  $\tilde{\mathbf{C}}_1$  et  $\tilde{\mathbf{v}}$  désignent respectivement des transformées de Fourier de  $\mathbf{C}$  et  $\mathbf{v}$ . Ainsi le produit  $\tilde{\mathbf{C}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{v}}$  n'impliquant que le produit d'une ligne de matrice par un vecteur, le produit  $\mathbf{C} \cdot \mathbf{v}$  est ainsi effectué avec une complexité de calcul en  $O(n \log n)$ .

Si nous en revenons à notre matrice  $\mathbf{H}$ , la première ligne de sa forme circulante  $\mathbf{H}^C$  s'écrit :

$$\mathbf{H}_1^C = \begin{pmatrix} 0 & {}^t\mathbf{H}^1 & {}^t\mathbf{H}^2 & \dots & {}^t\mathbf{H}^{N_p-1} & 0 & \dots & 0 & {}^t\mathbf{H}^{1-N_p} & \dots & {}^t\mathbf{H}^{-2} & {}^t\mathbf{H}^{-1} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

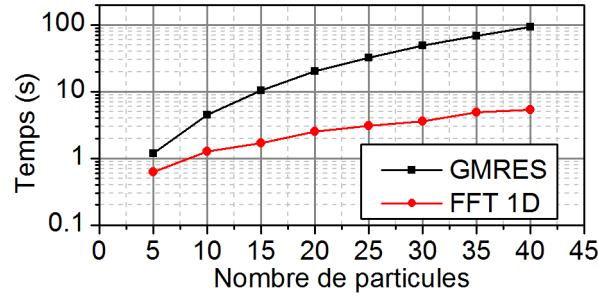
De façon similaire à l'expression (3.8), le produit  $\mathbf{H} \mathbf{v}_i$  s'écrit alors

$$\mathbf{H} \mathbf{v}_i = TF^{-1}(\tilde{\mathbf{H}}_1^C \cdot \tilde{\mathbf{v}}_i) \quad (3.10)$$

Afin de pouvoir calculer les transformées  $\tilde{\mathbf{H}}_1^C$  et  $\tilde{\mathbf{v}}_i$  ainsi que la transformée inverse de leur produit, en utilisant l'algorithme de transformée de Fourier rapide (Fast Fourier Transform, FFT), il est nécessaire que  $\mathbf{H}_1^C$  et  $\mathbf{v}_i$  aient un nombre d'éléments qui soit une puissance de 2.

Pour ce faire, nous ajoutons si besoin des zéros afin de satisfaire cette condition (comme montré dans l'expression (3.9) où un zéro a été ajouté au milieu de la ligne de matrices).

L'implémentation du produit (3.10) dans le processus itératif de la méthode GMRES permet de réduire grandement le temps de calcul par rapport à la méthode initiale qui ne tire pas profit de la structure périodique des particules. La Figure 3-9 montre ainsi qu'à partir de 30 particules alignées, la méthode basée sur la FFT permet de réduire le temps de calcul d'un facteur supérieur à 10.

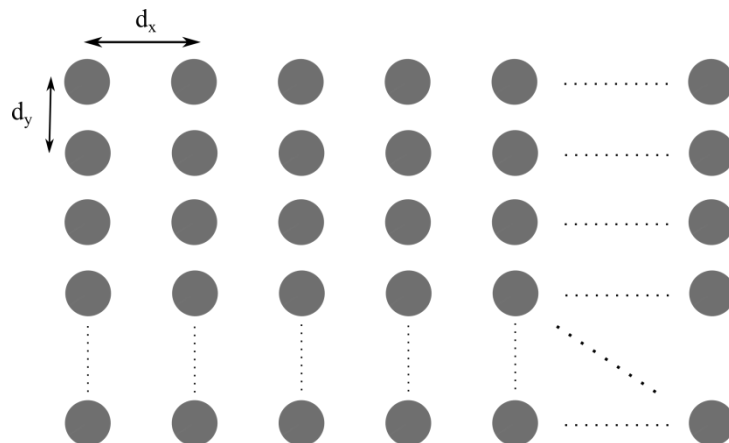


**Figure 3-9.** Temps de résolution du problème de diffusion, pour une longueur d'onde, dans le cas d'un réseau de particules à une dimension, en utilisant la méthode GMRES et sa variante utilisant la FFT. La période des particules est de 50 nm. L'onde plane incidente est polarisée linéairement selon cette ligne de particules.

### III.2.b) Généralisation à des réseaux à deux (et trois) dimensions

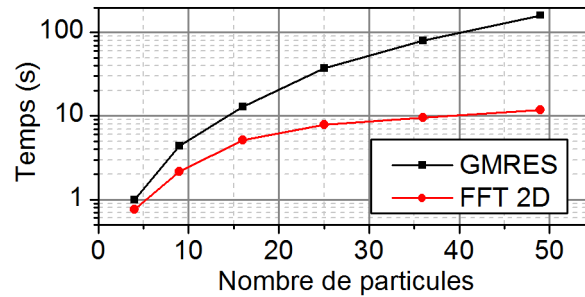
La méthode présentée dans la partie précédente peut aisément être généralisée à des ensembles de particules organisées périodiquement en deux ou même trois dimensions (comme schématisé dans la Figure 3-10 dans le cas à deux dimensions). Ainsi, dans le cas à deux dimensions, la matrice  $\mathbf{H}$  est cette fois-ci de Toeplitz par blocs de Toeplitz. La mise sous forme de matrice circulante de telles structures est toujours possible, permettant de profiter des propriétés de ces dernières pour réduire la complexité de calcul.

Nous pouvons préciser ici que la même approche est utilisée dans la méthode DDA, où des réseaux périodiques de dipôles sont utilisés pour représenter des particules. La FFT y est également utilisée pour résoudre plus rapidement le système linéaire caractérisant les interactions entre les dipôles.



**Figure 3-10.** Schéma d'un réseau à deux dimensions de particules.

De même que dans le cas de structures à une dimension, l'implémentation d'algorithmes basés sur la FFT dans le processus itératif de GMRES permet un gain de temps de calcul drastique comparé à cette même méthode non optimisée. Ainsi, la Figure 3-11 montre des facteurs supérieurs à 10 dans le cas de systèmes à plus de 40 particules.



**Figure 3-11.** Temps de résolution du problème de diffusion, pour une longueur d'onde, dans le cas d'un réseau de particules à deux dimensions, en utilisant la méthode GMRES et sa variante utilisant la FFT. Les deux dimensions ont une période de 50 nm et contiennent un même nombre de particules.

## IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps étudié les modes de résonance apparaissant dans des structures périodiques de particules d'or. Dans le cas de lignes périodiques de particules identiques (nous nous sommes restreint à cinq particules), avec une polarisation incidente parallèle à la ligne, le mode fondamental est excité quel que soit le nombre de particules. Ce mode correspond à une oscillation en phase des moments dipolaires des particules et est caractérisé par une exaltation de champ dont l'intensité est maximale au centre de la ligne et décroît à mesure que l'on s'en éloigne. L'augmentation du nombre de particules composant la ligne fait apparaître différents modes d'ordre supérieurs caractérisés par des relations de phase différentes entre les moments dipolaires des particules.

En étudiant des structures périodiques à deux dimensions, il est apparu de façon très intéressante que ce type de système présente des profils de résonance asymétriques (pouvant être apparentés à des résonances de type Fano) dans ses spectres de diffusion et d'extinction. De plus, nous avons montré dans ces réseaux la possibilité de confiner préférentiellement et de façon efficace l'exaltation de champ sur une ligne plutôt que sur une autre, simplement en basculant la longueur d'onde d'excitation de la structure de part et d'autre du creux correspondant à la résonance Fano. Ce résultat permet d'entrevoir des possibilités d'application innovantes, dans la mesure où dans la limite de nos connaissances, cet effet n'a pour l'heure jamais été étudié ni exploité.

Nous avons développé dans un deuxième temps une méthode d'optimisation de la résolution du système linéaire caractéristique du problème de diffusion dans le cas de réseaux périodiques de particules. Les méthodes itératives utilisées généralement pour la résolution de

ce système ont une complexité de calcul en  $O(N_e^2)$ , due à une multiplication matrice-vecteur effectuée à chaque itération. Dans le cas de réseaux périodiques de particules, une partie de la matrice intervenant dans ce produit est une Matrice de Toeplitz. La mise sous forme circulante de cette matrice permet de calculer le produit matrice-vecteur par un produit de convolution. Finalement, l'utilisation de la transformée de Fourier rapide pour effectuer ce produit de convolution permet d'obtenir une complexité de calcul en  $O(N_e \log N_e)$ . La comparaison des temps de calculs obtenus entre la méthode GMRES et son optimisation montre un gain d'un facteur supérieur à 10 à partir de seulement quelques dizaines de particules. Cette méthode permet donc d'envisager l'étude des résonances plasmon de systèmes périodiques de façon relativement efficace.

## **Chapitre 4 : Inscription électrique de nanostructures métalliques par Microscopie à Force Atomique**

### ***I. Introduction***

Les résonances plasmon, comme nous l'avons longuement détaillé dans les premiers chapitres de ce manuscrit, présentent des propriétés optiques uniques caractérisées par la présence de bandes de résonances dans la réponse spectrale de nanoparticules métalliques. Ces résonances sont des conséquences de la structure électronique du métal constituant les particules, et peuvent être interprétées comme des oscillations résonantes des électrons de conduction du matériau à certaines fréquences d'excitation. Dans le cas de métaux nobles comme l'or ou l'argent, les résonances plasmons se produisent dans le spectre visible. De plus, la sensibilité de ces résonances vis-à-vis de la taille, de la forme, de l'arrangement spatial des nanoparticules ainsi que de la composition de leur environnement proche a pour conséquence une utilisation de ces matériaux dans un nombre toujours croissant d'applications. Pour nombre d'entre elles, la structuration des nanoparticules est indispensable pour obtenir la réponse optique souhaitée et ce besoin a mené à l'élaboration de diverses techniques de lithographie pour la réalisation expérimentale de nanostructures métalliques.

Dans l'idéal, les méthodes de lithographie permettraient de réaliser des nanostructures avec un contrôle de précision nanométrique de leur répartition, de leur taille ainsi que de leur forme. De plus, l'inscription de structures sur de larges surfaces peut être requise selon l'application. En pratique, différentes méthodes de lithographie ont vu le jour, permettant de satisfaire une ou plusieurs conditions que l'on vient de citer. Parmi toutes ces techniques, l'équipe de Micro et Nano-structuration du Laboratoire Hubert Curien développe depuis quelques années une méthode d'inscription basée sur l'utilisation d'une pointe micrométrique de Microscope à Force Atomique (AFM) sous laquelle sont inscrites des nanoparticules uniques par réaction de réduction électrochimique d'ions métalliques [86], [87]. Cette méthode ainsi que les travaux consacrés à son développement constituent le thème de cette partie exclusivement expérimentale.

L'articulation de ce chapitre est établie de façon à introduire dans un premier temps les principales techniques de lithographie utilisées à l'heure actuelle, avec une convergence vers les méthodes basées sur l'utilisation de pointes AFM. La méthode d'inscription que nous utilisons sera ensuite décrite. Elle consiste à inscrire des nanostructures métalliques sur la surface d'une couche mince de silice méso-poreuse imprégnée de sels métalliques par application d'une différence de potentiel entre une pointe AFM conductrice et un substrat conducteur. La différence de potentiel induit une réduction des ions métalliques, menant à la formation de nanoparticules métalliques localement sous la pointe AFM. Les dimensions nanométriques de l'apex de cette dernière ainsi que la possibilité de la positionner avec une précision également nanométrique sur la surface de l'échantillon permettent d'envisager un contrôle performant des différents paramètres exigés d'une méthode de lithographie. Les principaux résultats obtenus seront enfin exposés. Il sera ainsi démontré qu'il est non seulement possible d'inscrire des nanostructures d'argent de part et d'autre de la couche

mince de silice (sur sa surface ou à l'interface film-substrat selon la polarité de la tension appliquée), mais également que ces structures peuvent être commutées d'une position à une autre simplement en changeant la polarité électrique, avec des conséquences sur la conductivité locale de la couche de silice. L'autre résultat principal des travaux menés concerne la croissance de filaments uniques d'or à l'extrémité des pointes AFM observée suite au processus d'inscription, mettant au jour une nouvelle technique d'accrochage de nanostructures à l'apex de telles pointes.

## ***II. Principales méthodes de lithographie***

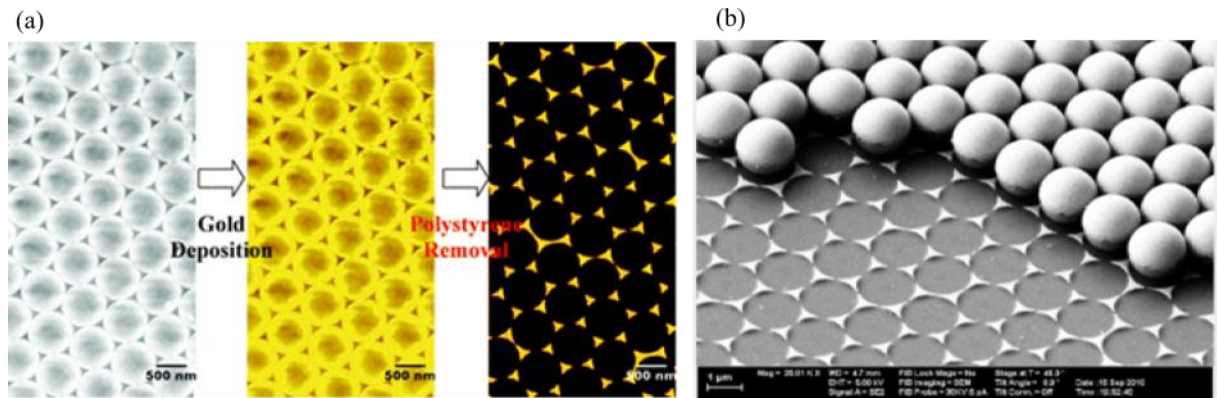
Dans cette section, nous introduisons les principales méthodes de lithographie permettant l'inscription de nanostructures métalliques. De façon très générale, il existe deux approches pour l'élaboration de nanostructures. La première, utilisant la « voie descendante » (ou « top-down » en anglais), consiste à nano-structurer un matériau macroscopique avec pour principale application la fabrication de composants pour la micro-électronique. La seconde approche, utilisant la « voie montante » (ou « bottom-up » en anglais), consiste quant à elle à créer des nanostructures à partir de leur briques élémentaires, c'est-à-dire le plus souvent les ions et atomes. Cette voie est de manière générale la plus utilisée pour la synthèse ou l'écriture de nanoparticules métalliques.

### ***II.1. Lithographie par dépôt de nano-sphères***

La lithographie par dépôt de nano-sphères est une technique efficace et à faible coût pour l'inscription de particules métalliques ordonnées sur de grandes surfaces [88]. Le principe de cette méthode, illustré dans la Figure 4-1, repose sur le dépôt d'une monocouche auto-assemblée de billes diélectriques (polystyrène, silice, latex, ...) de taille micrométrique ou sub-micrométrique. Ces billes servent alors de masque qui, lors d'un dépôt métallique, permettra un dépôt de ce métal sur le substrat seulement au travers des interstices. Les nanostructures sont finalement révélées après le retrait des billes, faisant apparaître une organisation périodique de nanostructures métalliques.

Des formes relativement triangulaire de taille et distance variables peuvent être obtenues en jouant sur les paramètres de dépôt, permettant au final de contrôler la position des résonances plasmon de ces particules [89]. Néanmoins, malgré les avantages qu'offre cette technique, la gamme de formes mais aussi de dispositions spatiales est somme toute limitée.



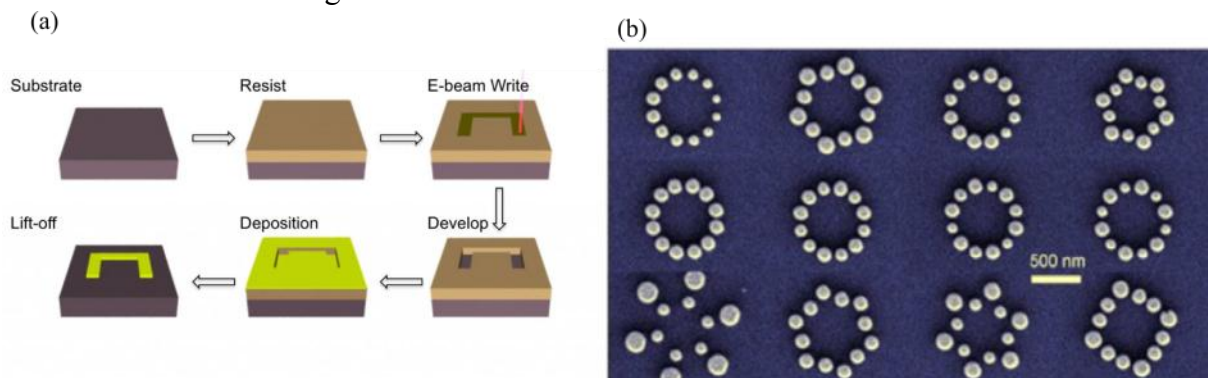


**Figure 4-1.** (a) Principe de la lithographie par nano-sphères, tiré de [53]. (b) Image de microscopie électronique montrant le résultat d'une lithographie, issu de [90].

## II.2. Lithographie électronique

L'une des techniques les plus utilisées est sans doute la lithographie par faisceau électronique qui permet par rapport au procédé de lithographie optique de repousser la limite de diffraction de cette dernière, et ainsi d'inscrire des motifs de dimension nanométrique. Le succès de cette méthode s'explique par la grande liberté quant à la forme et la répartition des nanostructures pouvant être générées.

Le procédé de lithographie électronique est schématisé dans la Figure 4-2a. Une couche mince de résine électro-sensible négative est tout d'abord déposée sur un substrat si possible conducteur pour permettre une évacuation efficace des charges. Cette résine est alors irradiée par un faisceau d'électrons en décrivant la forme souhaitée de la nanostructure. Après une étape de développement de la résine, un dépôt métallique est effectué sur l'échantillon. Enfin, l'étape de décollage permet de retirer la résine non irradiée, laissant ainsi uniquement la nanostructure métallique sur le substrat. Cette technique permet au final d'obtenir une grande précision spatiale dans l'agencement des nanostructures, mais se révèle être encore relativement couteuse et longue à mettre en œuvre.



**Figure 4-2.** (a) Schéma de principe du procédé de lithographie à faisceau d'électron. (b) Exemples de structures obtenues par cette méthode, issu de [91].

## II.3. Lithographies basées sur l'utilisation de pointes à champ proche

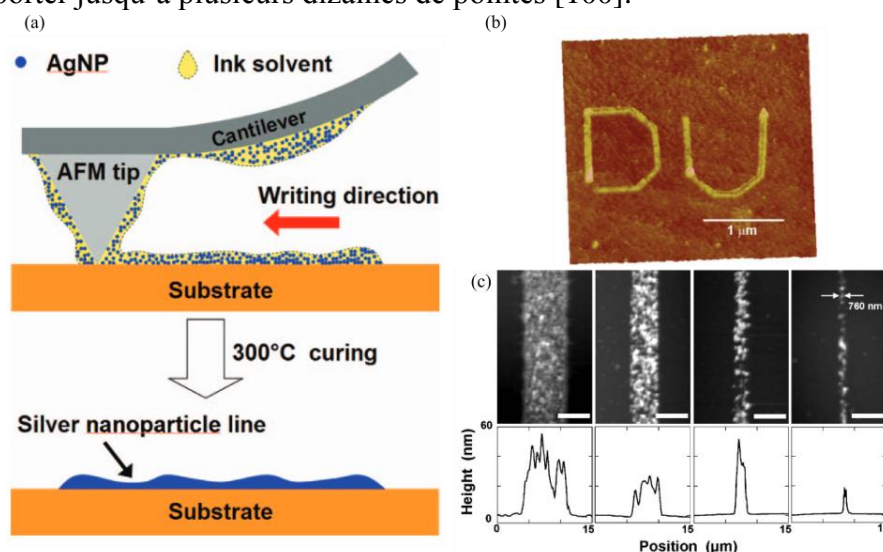
Les techniques décrites ci-après ont toutes en commun l'utilisation d'une pointe AFM pour l'inscription de motifs métalliques sur des surfaces.

### II.3.a) Nano-lithographie « Dip-pen »

La lithographie « Dip-pen » [92], [93] est une technique permettant de déposer une très grande variété de composés chimiques, y compris des sels métalliques voire des nanoparticules déjà formées [94], sur une surface. Le principe général consiste à diluer le composé à déposer dans un solvant, le tout formant une encre dont sera enduite une pointe AFM. En mettant en contact cette pointe avec un substrat, un ménisque se forme autour de la zone de contact, permettant à l'encre d'être déposée sur la surface du substrat (Figure 4-3a).

Cette technique nécessite un bon choix de solvant selon la nature du composé à déposer, pour respecter une neutralité chimique avec une viscosité adaptée. Les mécanismes mis en œuvre lors du dépôt de l'encre sont fortement liés aux interactions se produisant localement autour de la zone de contact entre la pointe AFM et le substrat. Ainsi, en travaillant en milieu ambiant relativement humide, un ménisque d'eau se forme autour de la zone de contact [95], [96]. Ce ménisque, pouvant potentiellement atteindre plusieurs micromètres de diamètre, sert de vecteur au dépôt de l'encre sur la surface.

L'application de la nano-lithographie « Dip-pen » au dépôt de nanostructures métalliques [97], [98] (comme montré dans les Figures 4-3a et 4-3b) a surtout été développée dans la perspective d'exploiter la conductivité des structures formées, notamment pour la micro-électronique, plutôt que dans l'intérêt des résonances plasmon que ces nanostructures peuvent présenter. Un autre intérêt de cette méthode est de pouvoir être massivement parallélisée [99], notamment en mettant en œuvre des inscriptions simultanées en utilisant des montages pouvant comporter jusqu'à plusieurs dizaines de pointes [100].



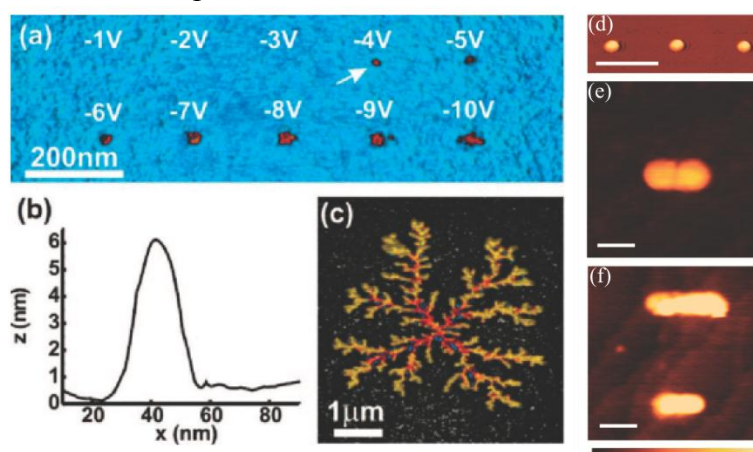
**Figure 4-3.** (a) Représentation schématique du procédé de lithographie « Dip-pen », issu de [98]. Images AFM montrant l'inscription de lignes (b) d'or (issu de [97]) et (c) d'argent (issu de [98]), où dans ce dernier cas l'évolution de la largeur des nanostructures est montrée en fonction de la vitesse d'écriture.

### II.3.b) Inscription par réduction électrochimique

Parallèlement à la lithographie « Dip-pen » présentée précédemment, d'autres méthodes ne nécessitant pas l'usage d'encre ont été développées pour l'inscription de nanoparticules métalliques uniques. Le principe commun de ces méthodes est une inscription locale par

réduction d'ions métalliques présents dans l'échantillon, cette réduction étant initiée par l'application d'une différence de potentiel entre une pointe AFM et un substrat conducteur. Il a ainsi été démontré qu'il est possible de faire croître des nanoparticules d'or et d'argent sur des couches hybrides  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  [101], des films de silice méso-poreuse [86] ou bien des couches de polymère [102]. Plus récemment, des nanoparticules d'argent et d'or ont été inscrites sur des substrats de  $\text{TiO}_2$  dopé conducteurs [103], les sels métalliques étant adsorbés sur le substrat.

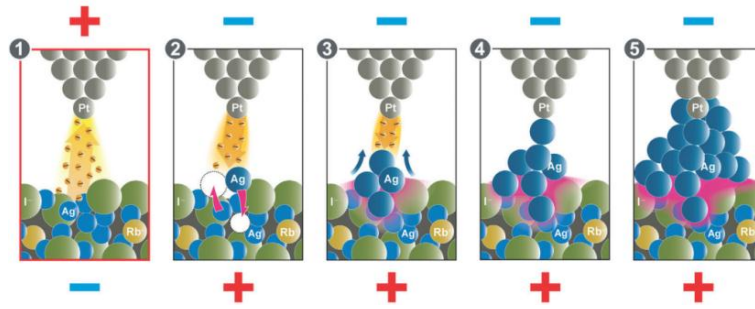
Dans la mesure où ces techniques ne nécessitent pas l'usage d'encre, les précurseurs métalliques étant contenus directement dans les échantillons, leur mise en œuvre est grandement simplifiée comparé à la lithographie « Dip-pen ». Ainsi, des dispositifs AFM commerciaux peuvent être utilisés tels quels pour l'inscription de nanoparticules métalliques. D'un point de vue pratique, l'inscription est principalement contrôlée par l'intensité et le temps d'application de la tension entre la pointe AFM et le substrat conducteur. Ces différents paramètres jouent sur la taille des particules finalement obtenues (Figure 4-5a-c). La forme des nanostructures peut également être contrôlée en juxtaposant plusieurs particules côte à côte pour former par exemple des nano-bâtonnets (Figure 4-4d). Le principe de cette méthode d'inscription que nous utiliserons par la suite est similaire à celle décrite ci-dessus.



**Figure 4-4.** (a)-(c) Structures d'argent inscrites sur une matrice de polymère, issu de [102]. (d)-(f) Particules d'argent inscrites sur un substrat de  $\text{TiO}_2$  dopé Nb, issu de [103].

### II.3.c) Vers la commutation résistive

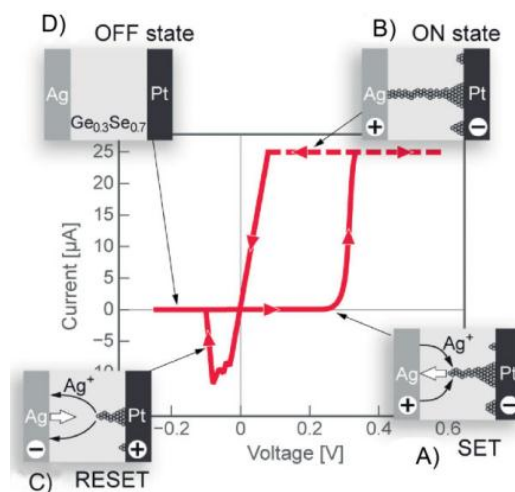
Des pointes de microscope à effet tunnel, conductrices et assimilables à des nano-électrodes métalliques, ont également été utilisées pour initier localement des réactions électrochimiques sur des matériaux conducteurs mixtes ionique – électronique comme  $\text{Ag}_2\text{S}$  [104], [105], ou sur des conducteurs super-ioniques comme  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  [106], [107]. Dans ces cas, l'application d'une différence de potentiel entre la pointe métallique et le matériau conducteur induit, lorsque qu'une distance nanométrique sépare les deux électrodes, la formation de nanoparticules d'argent par une réaction électrochimique [107] (Figure 4-5). Une structuration de surface peut ainsi être effectuée suivant cette méthode [106].



**Figure 4-5.** Représentation schématique du processus de formation de nanoparticules d'argent durant l'application d'une différence de potentiel entre une pointe métallique et un substrat conducteur ionique. Issu de [107].

L'intérêt principal de cette technique réside dans son application potentielle à la commutation résistive [108]–[110], c'est-à-dire la propriété de certains matériaux de passer d'un état conducteur à un état isolant par application d'une différence de potentiel de part et d'autre de ces matériaux. Le principe de la commutation résistive induite par des réactions électrochimiques est ainsi montré dans la Figure 4-6. Une couche mince isolante est prise entre une électrode passive (souvent du platine) et une électrode active (de l'argent ou du cuivre la plupart du temps). Cette couche est à l'origine isolante. L'application d'un potentiel négatif à l'électrode passive induit une migration d'ions métalliques au travers de la couche, formant ainsi un canal conducteur et diminuant ainsi localement la résistivité de la couche mince. Ce processus est réversible dans le sens où le canal conducteur peut être rompu et dissolu en appliquant le potentiel négatif cette fois-ci à l'électrode active, induisant une oxydation du canal métallique et une forte augmentation de la résistivité de la couche mince.

La commutation résistive d'un certain nombre de matériaux est étudiée de façon très active, ce processus étant d'ores et déjà mis en œuvre dans la fabrication industrielle de mémoires vives de nouvelle génération, plus rapides et moins gourmandes en énergie que les mémoires actuelles, avec des tailles nanométriques de cellules.



**Figure 4-6.** Principe de la commutation résistive induite par réactions électrochimiques. Issu de [108].



### III. Préparation des échantillons et montage expérimental

Dans cette section seront décrites les procédures expérimentales mises en œuvre pour réaliser les inscriptions de nanostructures métalliques. Les échantillons que nous utilisons (Figure 4-7) sont composés d'une couche mince de silice méso-poreuse déposée sur un substrat composé d'un film d'oxyde d'indium-étain (ITO) conducteur supporté par une lame de verre. Le support verre-ITO est obtenu dans le commerce (avec une épaisseur d'ITO estimée à 100 nm) alors que la couche de silice est préparée en laboratoire.

Les pores de la couche de silice joueront le rôle de réservoir à ions métalliques, lesquels seront réduits pour former des nanostructures. Ce processus de réduction est initié par l'application d'une différence de potentiel entre une pointe AFM conductrice et le substrat conducteur d'ITO. Dans un premier temps, nous détaillerons le processus d'élaboration des échantillons allant de la synthèse des couches de silice à leur imprégnation de sels métalliques. Nous rappellerons ensuite les bases du fonctionnement d'un Microscope à Force Atomique, ainsi que les différents modes utilisés pour l'inscription et la caractérisation des nanostructures métalliques.

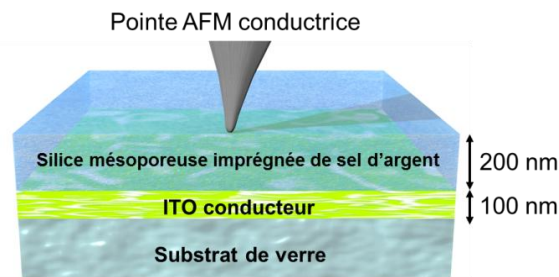
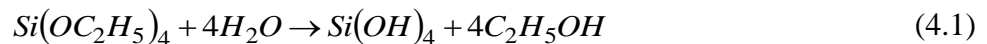


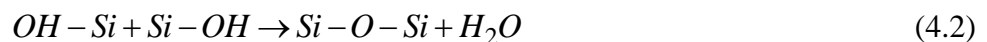
Figure 4-7. Vue schématique des échantillons utilisés

#### III.1. Elaboration des couches minces de silice méso-poreuse

Les couches de silice méso-poreuse sont élaborées suivant le procédé sol-gel [111] permettant une synthèse chimique d'oxydes métalliques. Cette synthèse est basée sur les réactions d'hydrolyse et de condensation d'alkoxydes métalliques, précurseurs de la matrice d'oxyde métallique finale. Dans notre cas, cet alkoxyde est le tétraéthoxysilane (TEOS)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , pour lequel la réaction d'hydrolyse s'écrit en présence d'eau :



Cette réaction conduit à la formation de monomères  $\text{Si}(\text{OH})_4$  composés de groupements hydroxyles  $\text{Si} - \text{OH}$  réactifs et d'alcool  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Les groupements hydroxyles réagissent à leur tour entre eux par une réaction de condensation menant à la formation d'un réseau ordonné d'oxyde métallique :



En général, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont concurrentes dans le milieu réactionnel. Néanmoins, et ce sera notre cas, une catalyse acide permettra d'accélérer la réaction d'hydrolyse (généralement lente dans l'eau) et de minimiser la vitesse de

condensation. Ainsi, la solution formée pourra être conservée un certain temps avant dépôt (au moins quelques semaines) avant que la réaction de condensation ne soit bien engagée.

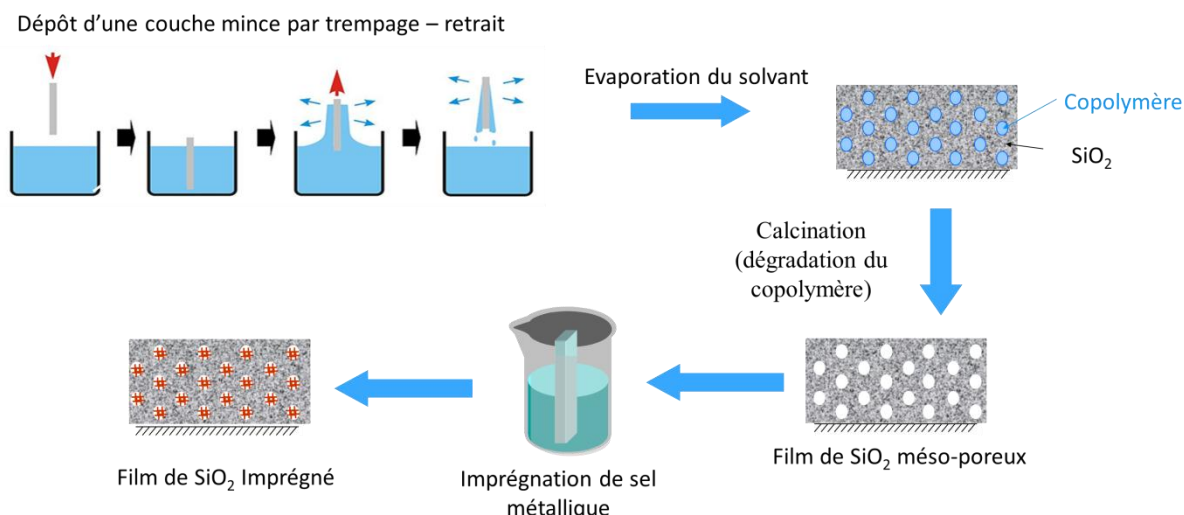
La synthèse des couches de silice méso-poreuse est donc effectuée selon ce principe, en ajoutant à la formulation un copolymère tri-bloc (F127 dans notre cas) permettant d'obtenir une porosité de la couche. En effet, le copolymère est un surfactant jouant le rôle de gabarit dans notre matériau, son choix étant fixé par la forme et la taille souhaitée des pores. Le copolymère éliminé ensuite par traitement thermique laissera place à la porosité finale.

La synthèse de nos couches démarre tout d'abord par la préparation d'un sol qui sera ensuite déposé sur le support ITO-verre :

- 4 g de TEOS sont mélangés à 1,76 g d'acide chlorhydrique (à 0,055M).
- 1,14 g de F127 sont dilués dans 18 g d'éthanol puis ajoutés dans la solution.

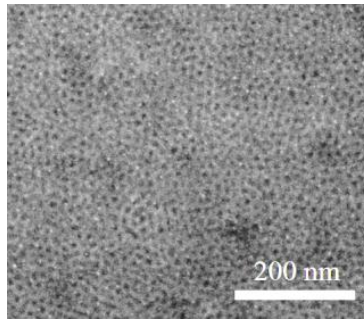
La solution ainsi formée est ensuite agitée durant 30 minutes avant d'être déposée par trempage-retrait à une vitesse de 7 cm/min (Figure 4-8). Lors du retrait des lames, le solvant s'évapore menant à une structuration du copolymère ainsi qu'à une condensation du sol. Un traitement thermique (à 400° pendant 4h) est appliqué aux couches ainsi déposées afin de dégrader le copolymère et libérer la porosité.

La dernière étape de préparation des échantillons est leur imprégnation de sels métalliques. Dans le cas d'imprégnation de sels d'argent, les lames sont trempées durant 30 minutes sous ultrasons dans une solution aqueuse à 0,5 M de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ , avant d'être rincées dans de l'eau ultra-pure, séchées sous flux d'azote puis stockées durant 12h sous atmosphère humide (avec un taux d'humidité supérieur à 50 %). Les sels d'or sont imprégnés de la même façon dans une solution aqueuse à 0,25 M de chlorure d'or  $\text{HAuCl}_4$ .



**Figure 4-8.** *Processus de préparation des échantillons*

Au final, les couches de silice méso-poreuse ainsi déposées ont une épaisseur de  $200 \pm 20$  nm mesurée sur un profilomètre Dektak 3 ST. La rugosité de surface, mesurée par AFM sur une zone de  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ , est de  $7 \pm 1$  nm. Enfin, la taille des pores, estimée à partir d'images de la surface obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) comme montré dans la Figure 4-9, est de  $7,5 \pm 2$  nm. Ces pores également sont reliés entre eux par une microporosité dans les murs de silice.



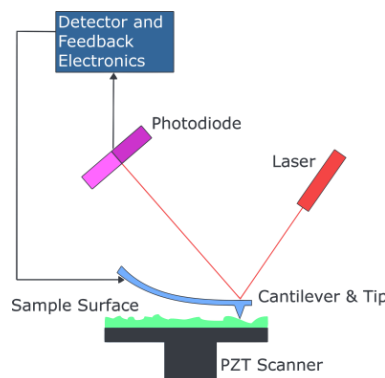
**Figure 4-9.** Image MEB montrant la porosité des couches obtenues

### **III.2. Le Microscope à Force Atomique**

L'inscription de nanostructures métalliques sur nos couches s'effectue en utilisant un AFM commercial (Agilent 5500). Dans cette partie, nous nous intéresserons donc aux principes de base d'un tel microscope avec une attention particulière sur les différents modes de fonctionnement qui sont utilisés pour l'inscription et la caractérisation des nanostructures.

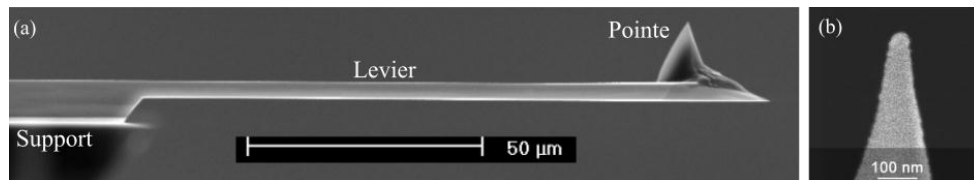
Le schéma de principe d'un Microscope à Force Atomique est donné dans la Figure 4-10. Cet appareil, dont le principe a été publié pour la première fois en 1986 par G. Binnig *et al.* [112] sur la base du Microscope à Effet Tunnel qui leur a valu cette même année le prix Nobel de Physique, consiste de manière très générale à venir sonder des échantillons au travers de leurs interactions avec une micro-pointe. Ainsi, un AFM permet principalement de caractériser des états de surface et de déterminer quantitativement des variations de topographie, de distribution de charges, de conductivité, etc..., et ce sur des zones micrométriques voire nanométriques.

Le montage de base d'un AFM est composé d'une pointe AFM disposée au bout d'un levier. Le faisceau d'une diode laser est réfléchi sur ce levier et dirigé sur un capteur à quatre quadrants, permettant de rendre compte des effets de friction et de déflexion du levier qui sont conséquents des interactions de la pointe avec la surface à sonder. L'échantillon est quant à lui positionné sur un scanner piézo-électrique, permettant à la pointe de scanner la surface de l'échantillon. Le tout est contrôlé électroniquement, avec en particulier un système de rétroaction visant par exemple à imposer au levier une contrainte constante durant le scan d'une surface.



**Figure 4-10.** Schéma de principe d'un AFM

Les pointes AFM (Figure 4-11), obtenues par procédé de lithographie sur des wafers de silicium, sont composées d'un levier disposé sur une puce qui lui sert de support. A l'extrémité de ce levier se trouve la pointe proprement dite, dont le rayon de courbure de l'apex (généralement de quelques dizaines de nanomètres) permet des interactions très localisées avec la surface à sonder. Les propriétés mécaniques du levier sont principalement conditionnées par leur forme et leur longueur. Souvent, et ce sera le cas des pointes que nous utiliserons, les leviers sont de forme rectangulaire, la longueur fixera leur raideur et donc leur fréquence de résonance.



**Figure 4-11.** (a) Vue au MEB d'un support de pointe AFM typique avec (b) un zoom sur l'apex de la pointe.

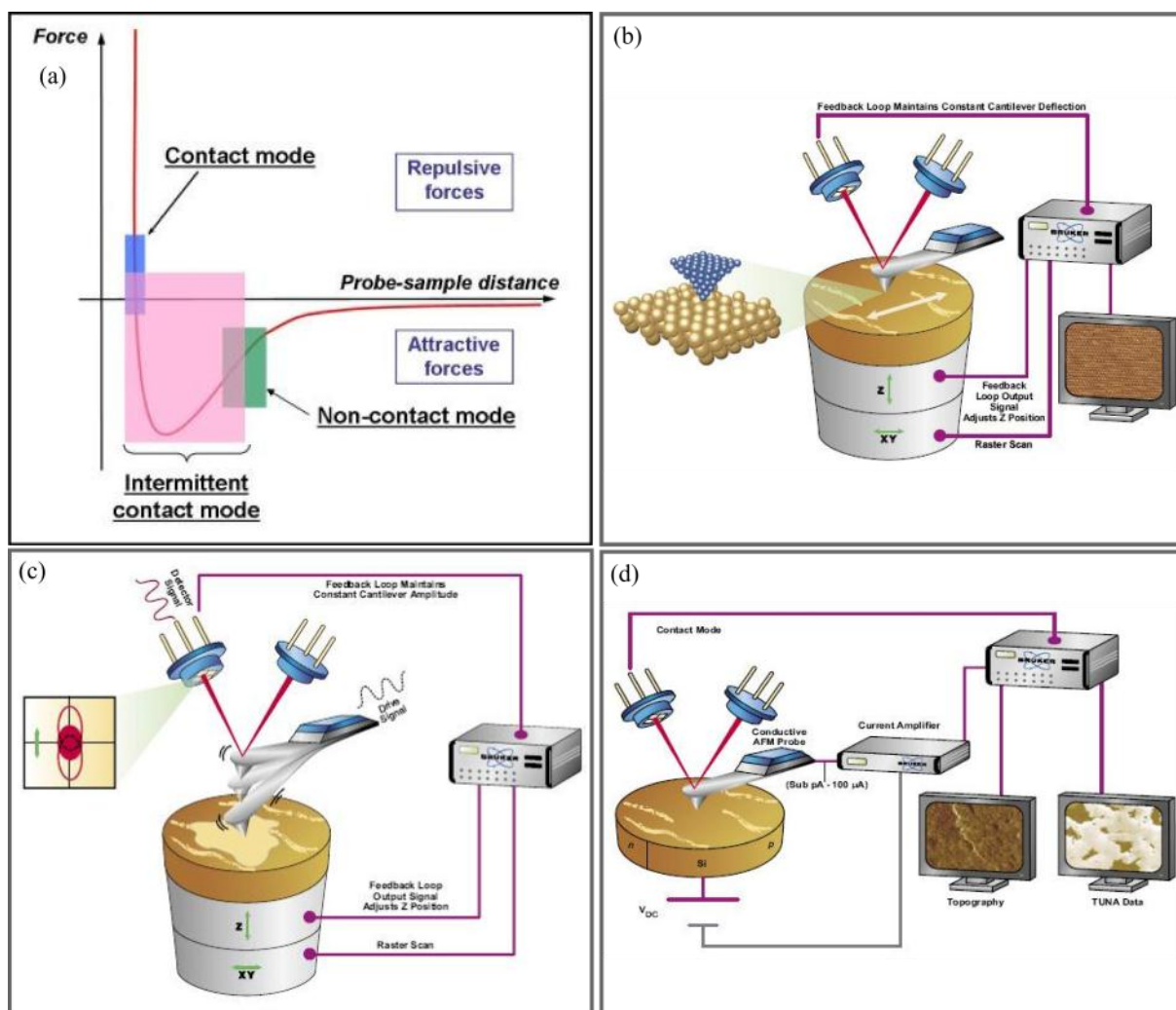
Le fonctionnement d'un Microscope à Force Atomique repose sur les interactions de la pointe avec la surface de l'échantillon à analyser. En fonction de la distance entre la pointe et la surface, les atomes formant ces deux éléments subissent des forces attractives ou répulsives (Figure 4-12a). En fonction du type de caractérisation souhaitée et du type d'échantillon à analyser, un AFM peut fonctionner sous différents types de modes. En ce qui concerne une caractérisation de la topographie de surface, les modes les plus largement utilisés sont les modes contact (Figure 4-12b) et le mode tapping (Figure 4-12c).

En mode contact, la pointe est mise au contact de la surface de l'échantillon (avec donc des forces répulsives entre les deux). La pointe scanne alors la surface et la topographie est établie en imposant à la pointe une force d'interaction constante tout au long de son parcours. Ceci est fait en utilisant la boucle de rétroaction afin de fixer à tout moment la hauteur de la pointe pour maintenir une déflexion constante du levier. L'enregistrement de la hauteur de la pointe au cours du scan permet au final de remonter à la topographie de l'échantillon.

En mode tapping (Figure 4-12c), la pointe est mise en oscillation à une fréquence proche de la fréquence de résonance du levier. De façon relativement similaire au mode contact, la topographie de la surface à analyser est déterminée dans ce cas en imposant à la pointe une hauteur correspondant à une amplitude d'oscillation constante du levier. Ce mode de fonctionnement a l'avantage, par rapport au mode contact, d'imposer une force mécanique moindre sur l'échantillon ce qui permet de pouvoir caractériser des échantillons relativement mous.

En plus de ces deux derniers modes de fonctionnement basiques, un AFM permet également d'appliquer des différences de potentiel électriques entre une pointe conductrice et un échantillon conducteur. Dans ce cas, la mesure de l'intensité électrique circulant entre la pointe et l'échantillon peut être mesurée, permettant de caractériser la résistance électrique de ce dernier (et du contact). Ainsi, le mode conducteur (Figure 4-12d) combine une mesure de topographie de surface en mode contact, avec une mesure simultanée de la conductivité de l'échantillon.





**Figure 4-12.** (a) Nature des interactions atomiques entre la pointe AFM et la surface à analyser en fonction de leur distance respective. Schémas du principe de fonctionnement d'un AFM en mode (b) contact, (c) tapping et (d) conducteur.

#### IV. Inscription et commutation réversible de nanostructures d'argent

Dans cette partie, nous traitons de l'inscription de nanostructures d'argent sur des films de silice imprégnés de sel d'argent, en utilisant l'AFM en mode contact ou en mode tapping et en appliquant une différence de potentiel  $E$  entre la pointe et le substrat. Nous utilisons pour cela des pointes AFM conductrices commerciales (ANSCM-PT-20, AppNano) avec un revêtement de 20 nm de Platine-Iridium. Leur levier a une constante de raideur intermédiaire de 1 à 5  $N.m^{-1}$ , leur permettant d'être utilisées à la fois en mode contact et en mode tapping. L'apex de la pointe a un rayon de courbure inférieur à 30 nm (donné par le fabricant).

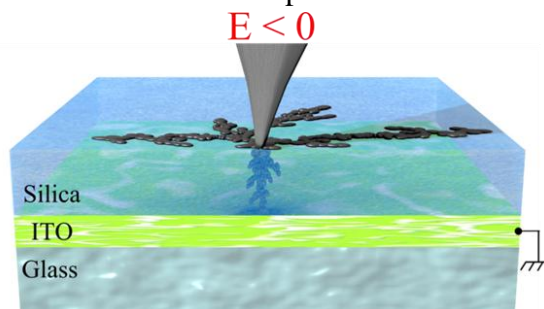
Lorsque les inscriptions de nanostructures sont réalisées en mode tapping, le potentiel électrique est appliqué à la pointe tout en gardant le substrat d'ITO à la masse. De plus, durant l'application du potentiel, l'amplitude d'oscillation du levier est réduite à un trentième de son amplitude « à vide » (sans interaction avec la surface). Les inscriptions réalisées en mode

contact, au contraire, se font en appliquant le potentiel au substrat d'ITO tout en gardant la pointe à la masse (pour des raisons de conception d'instrument utilisé). Par la suite, et pour des raisons de clarté, nous indiquerons toujours le potentiel de la pointe relativement à celui du substrat.

L'ensemble des inscriptions sont menées sous atmosphère ambiante, avec une humidité relative fixée à  $(65 \pm 5) \%$  pour assurer la présence d'une couche d'eau adsorbée sur la surface de silice [113]. Comme nous le verrons par la suite, cette couche d'eau est indispensable à la croissance des nanostructures.

#### ***IV.1. Formation de nanostructures sur la surface supérieure de la couche de silice***

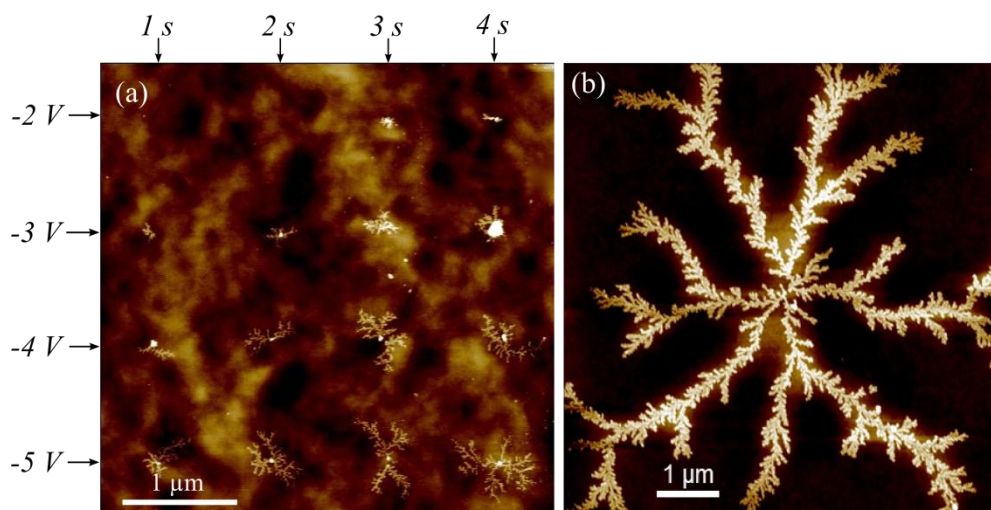
Lorsqu'un potentiel négatif est appliqué à la pointe conductrice en mode tapping, une nanostructure croît sur la surface du film de silice (Figure 4-13). Cette croissance est due à une réduction anodique locale des ions métalliques présents dans la couche. Cette nanostructure peut être de quelques nanomètres de diamètre seulement. En appliquant le potentiel suffisamment longtemps et/ou en utilisant un potentiel suffisamment élevé, les nanostructures s'étendent latéralement sur la surface sous la forme de dendrites. Par la suite, les structures créées sur la surface seront dites en position HAUT.



**Figure 4-13.** Formation d'une nanostructure d'argent sur la surface de la couche de silice par application d'un potentiel négatif à la pointe AFM (schéma de principe).

La taille latérale des dendrites formées augmente avec l'amplitude du potentiel appliqué ainsi qu'avec son temps d'application (Figure 4-14a). Leur hauteur reste à peu près constante, autour de 6 à 8 nm, quels que soient les paramètres d'inscription utilisés. En mode contact, ces dendrites sont bien plus larges (Figure 4-14b) que celles obtenues en mode tapping, à paramètres d'inscription équivalents. L'humidité ambiante joue un rôle très important dans le processus de formation des structures d'argent. Les différentes expériences menées à humidité variable montrent qu'aucune structure ni même particule ne se forme à des humidités relatives inférieures à 50 %, et ce même en appliquant des potentiels de -10 V (la tension maximale pouvant être appliquée dans notre système) durant 30 s. Au-dessus de cette humidité seuil, la taille des structures formées croît avec le taux d'humidité, à paramètres d'inscription constants.

Les dendrites formées dont la taille est inférieure au micromètre ne présentent pas de contraste optique lorsqu'elles sont observées sous microscope optique, ni de signature spectrale mesurable typique de la présence de nanostructures d'argent.

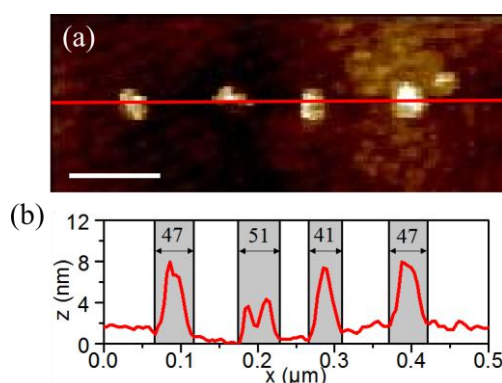


**Figure 4-14.** (a) Image topographique de nanostructures d'argent inscrites en mode tapping sur la surface du film de silice en fonction de l'amplitude du potentiel appliqué à la pointe et de son temps d'application. (b) Image topographique d'une dendrite d'argent obtenue en mode contact en appliquant  $-4\text{ V}$  à la pointe AFM durant  $15\text{ s}$ .

Le rôle de l'humidité ambiante dans les réactions d'oxydo-réduction a d'ores et déjà été exploré dans la littérature [114]–[117]. Ainsi, l'eau adsorbée est principalement impliquée dans deux étapes du processus électrochimique. L'oxydation de l'eau joue tout d'abord le rôle de contre-réaction indispensable à la réduction des ions métalliques. De plus, la mobilité des ions métalliques augmente avec la quantité d'eau adsorbée.

En plus de son influence directe sur la réaction de réduction des ions métalliques, l'interaction de l'eau adsorbée avec la pointe AFM apparaît aussi cruciale pour la formation des nanostructures métalliques. Comme démontré dans la littérature [118], un ménisque d'eau est formé lors de l'application d'un potentiel entre une pointe oscillante et le substrat. Les tailles verticales et latérales de ce ménisque dépendent de l'amplitude du potentiel appliqué ainsi que de son temps d'application, de la distance pointe-surface, du taux d'humidité et de la nature chimique de la pointe et de la surface [96], [119], [120]. Ce ménisque joue le rôle de milieu électrolytique permettant aux réactions électrochimiques de se dérouler, et ce même si la pointe n'est pas en contact permanent avec la surface de silice. En mode contact et au-delà d'un taux d'humidité seuil dépendant de la nature de la surface, un ménisque d'eau se forme également entre la pointe et la surface [95], [96]. La largeur de ce ménisque peut potentiellement atteindre plusieurs centaines de nanomètres, ce qui est bien plus large que les ménisques attendus en mode tapping et peut expliquer la différence de largeur des dendrites formées sous ces deux modes. Les différentes tailles de ménisque obtenues ont également un impact sur les plus petites structures pouvant être obtenues. Ainsi, les ménisques formés en mode tapping sont assez étroits pour pouvoir permettre l'inscription de petites particules d'argent uniques de  $40\text{ nm}$  de diamètre (Figure 4-15c et 4-15d). Par comparaison, en mode contact, des structures plus petites que la centaine de nanomètres sont difficilement obtenues et très peu reproductibles. L'absence de ménisque à des plus faibles taux d'humidité (moins

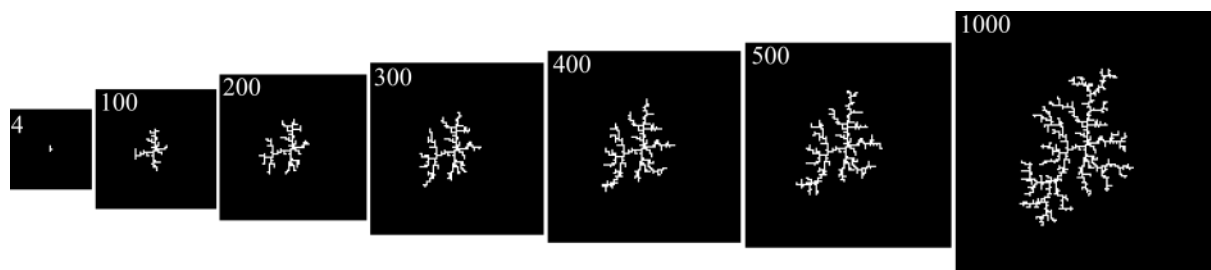
de 50 % dans notre cas) limite voire empêche la réaction de réduction des ions métalliques de se dérouler.



**Figure 4-15.** (a) Image topographique de nanoparticules d'argent inscrites en mode tapping en appliquant un potentiel de -3 V durant 200 ms avec (b) le profil topographique le long de la ligne rouge (le diamètre de chacune des particules est indiqué en nanomètres).

Lorsqu'un potentiel négatif est appliqué à la pointe AFM, un noyau d'argent est initialement formé sous la pointe. Ce dernier correspond au point central plus élevé des dendrites comme on peut le voir dans la Figure 4-14a. Il joue le rôle d'anode locale sur laquelle des particules d'argent s'agglomèrent pour former la structure finale. La forme dendritique de ces structures est attribuée à un mécanisme d'agglomération limitée par la diffusion [121] («diffusion limited aggregation model» ou DLA) des ions ou atomes d'argent.

Ce modèle introduit un algorithme simple permettant de générer des formes dendritiques. Partant d'une particule initiale, une autre particule est introduite dans le système à une position aléatoire. Cette particule effectue alors des déplacements aléatoires (afin de simuler son mouvement brownien) jusqu'à s'accrocher à la particule centrale. Ceci fait, ce processus est reproduit en introduisant des particules une à une jusqu'à leur agrégation à la structure. En appliquant cet algorithme dans un plan à deux dimensions (Figure 4-16), la forme dendritique de la structure apparaît après agglomération de quelques centaines de particules.

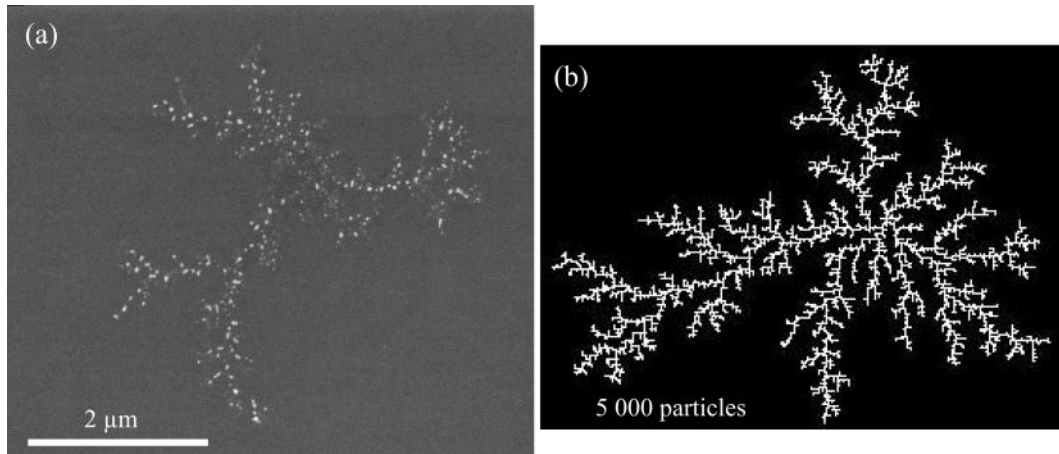


**Figure 4-16.** Formation d'une structure dendritique en deux dimensions obtenue en appliquant le modèle DLA, en fonction du nombre de particules injectées dans le système.

La comparaison des structures d'argent avec celles simulées par le modèle DLA avec plusieurs milliers de particules (Figure 4-17) montre que le processus de croissance des



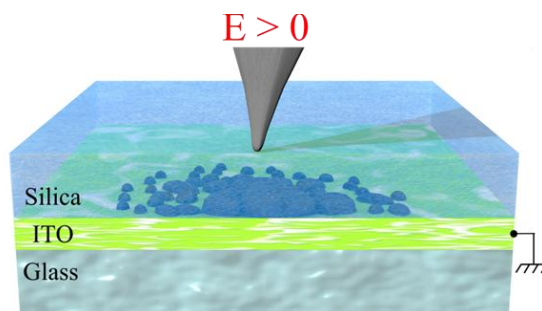
dendrites d'argent peut être expliqué par une cinétique de croissance limitée par la diffusion des ions argent au travers de la couche durant l'application du potentiel électrique. De plus, l'image MEB d'une large dendrite (Figure 4-17a) montre que si la structure dendritique est continue, la dendrite observée donne l'impression d'être formée d'agrégats discontinus de particules. Ceci peut être interprété par le fait que certaines particules sont formées juste sous la surface, induisant une différence de contraste avec les particules formées sur la surface.



**Figure 4-17.** (a) Image MEB d'une dendrite d'argent inscrite en appliquant  $-10$  V durant  $2$  s à la pointe AFM et (b) résultat d'une dendrite obtenue par le modèle DLA avec  $5\,000$  particules agrégées.

#### IV.2. Formation de nanostructures à l'interface couche-substrat

Lorsque la pointe est polarisée positivement, la réduction des ions argent est cette fois-ci initiée à l'interface silice-ITO (Figure 4-18), la couche conductrice jouant alors le rôle d'anode. Les structures inscrites à cette interface seront plus tard dites en position BAS. Quel que soit le mode AFM utilisé et les paramètres d'inscriptions appliqués pour la croissance de ces nanostructures, aucun changement de topographie n'apparaît à la surface du film de silice.



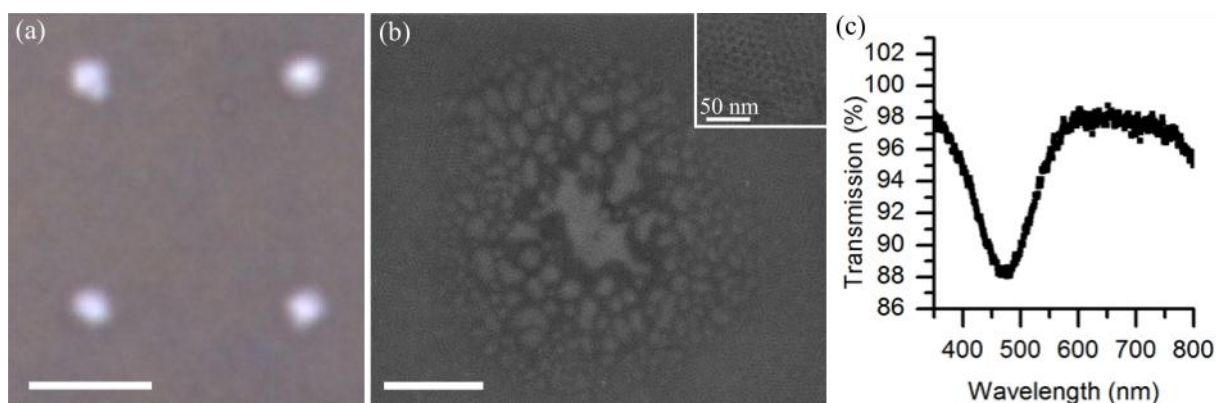
**Figure 4-18.** Formation d'une nanostructure d'argent à l'interface silice-ITO par application d'un potentiel positif à la pointe AFM (schéma de principe).

Au-delà d'une certaine tension seuil dépendant de l'humidité ambiante, un point brillant (Figure 4-19a) apparaît optiquement après chaque application d'un potentiel positif à la pointe. La caractérisation MEB de ces points (Figure 4-19b) montre, par variation de

contraste, la présence de larges particules agglomérées sous la surface du film. Des caractérisations par spectroscopie optique en transmission de réseaux de points montrent (Figure 4-19c) la présence d'une bande d'absorption centrée à 480 nm et caractéristique des résonances plasmon des nanoparticules d'argent. L'ensemble de ces caractérisations démontre ainsi que les points brillants formés lors de l'application d'un potentiel positif à la pointe AFM sont en fait formés d'ensembles de particules d'argent inhomogènes en taille et situées à l'interface entre le film de silice et le substrat d'ITO.

Comparées aux dendrites formées précédemment sur la surface du film de silice, la forme des structures obtenues ici est différente. Elles sont ainsi formées d'ilots d'argent proches et apparemment indépendants, dont la taille décroît à mesure que l'on s'éloigne du centre de la structure (et donc du point central d'application du potentiel où le processus démarre). La taille globale de la structure croît avec l'amplitude du potentiel et avec son temps d'application.

Contrairement à la croissance des dendrites en surface, de nombreux noyaux apparaissent simultanément à l'interface silice-ITO aux premiers instants de l'application du potentiel, à condition que le champ électrique induit soit suffisamment important pour que la réduction anodique se déroule. Le substrat d'ITO est alors à un potentiel négatif constant et les nanostructures croissent à partir de ces noyaux à mesure que les ions métalliques migrent au travers de la couche de silice. Le gradient de champ électrique induit au final un gradient de taille de particules formant la structure finale. Malgré tout, les structures formées sont suffisamment denses pour induire un contraste optique marqué avec une réponse spectrale caractéristique.

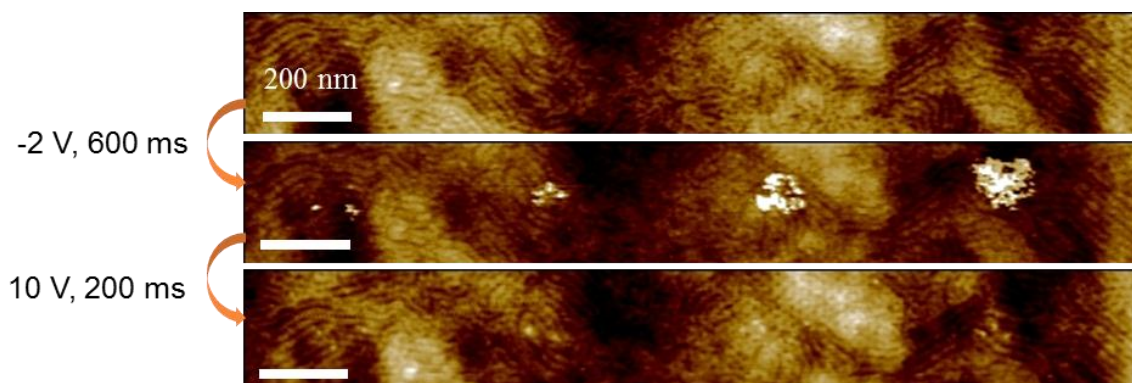


**Figure 4-19.** (a) Image optique de points brillants obtenus après application de 10 V durant 2 s à la pointe AFM. (b) Une image MEB de l'un de ces points (avec en insert la méso-structure de la couche observée sur toute la zone témoignant que la surface n'a pas été modifiée) et (c) le spectre de transmission optique d'un ensemble de points similaires.

### IV.3. Commutation réversible

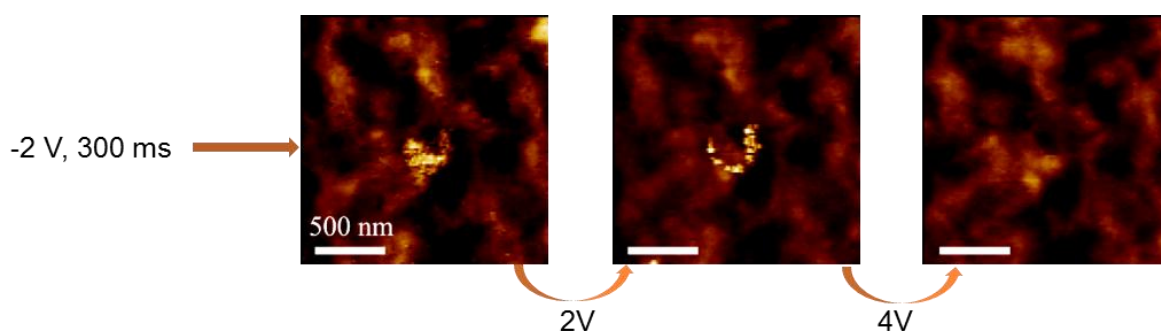
Si nous en revenons aux structures d'argent inscrites en position HAUT, c'est-à-dire sur la surface de la couche de silice, celles-ci peuvent de façon intéressante être "effacées" en leur appliquant un potentiel positif (Figure 4-20). Ainsi, en positionnant la pointe AFM sur les

structures d'argent inscrites en surface, puis en y appliquant un potentiel positif important, les structures sont totalement dissoutes par ré-oxydation et se re-dispersent très probablement sous la forme d'ions argent. La topographie de la surface du film qui révèle la mésostructuration montre que cette dernière n'a pas été modifiée.



**Figure 4-20.** Images topographiques obtenues durant le processus d'écriture-effacement de nanostructures d'argent, avec les paramètres indiqués à gauche de la figure.

La suppression totale des structures en surface intervient au-delà d'une tension seuil qui dépend des conditions environnementales (en particulier de l'humidité ambiante). En deçà de ce seuil, la structure n'est que partiellement effacée, comme le montre la Figure 4-21 où une structure est effacée en plusieurs étapes. Dans cet exemple précis, la structure initiale est formée à  $-2$  V, et l'application d'un potentiel de  $+2$  V sur cette structure n'en retire que sa partie centrale sous forme de disque. L'application suivante de  $+4$  V permet d'effacer le reste de la structure de la surface de silice. En utilisant un temps constant d'application des potentiels, la tension seuil d'effacement total est estimée à environ  $+3$  V.



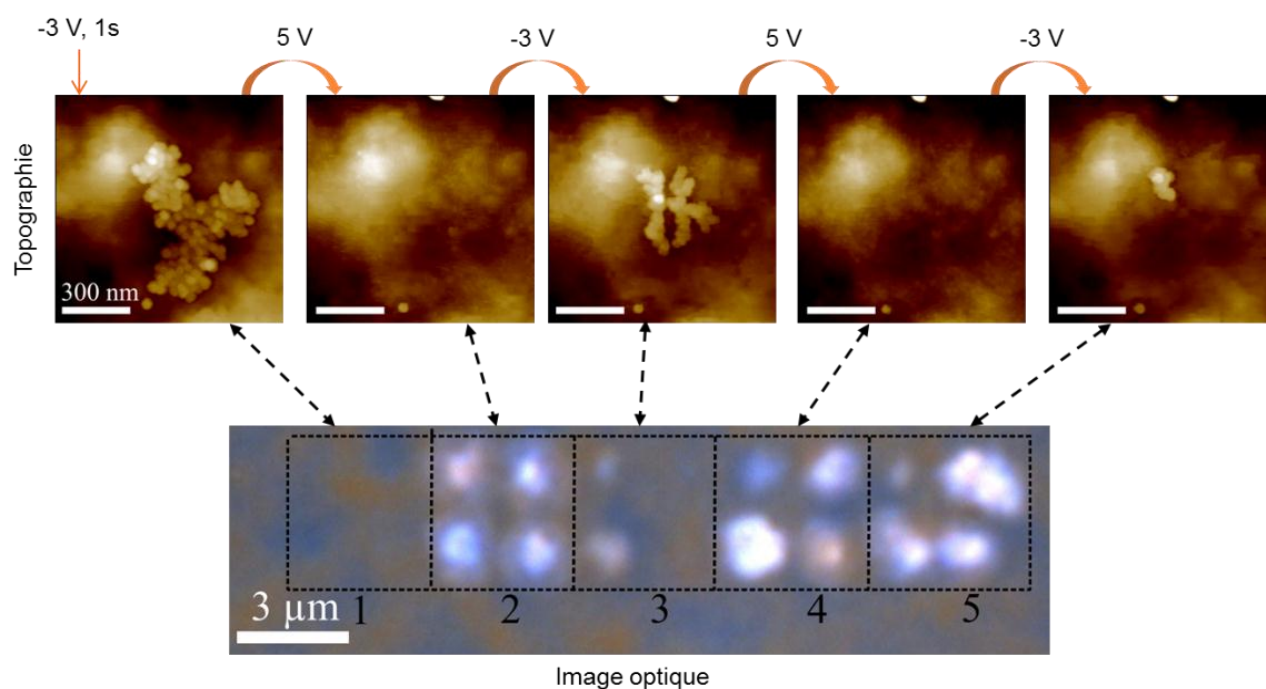
**Figure 4-21.** Images topographiques du processus d'effacement en plusieurs étapes d'une nanostructure d'argent initialement formée sur la surface supérieure du film de silice.

Ces nanostructures que l'on supprime de la surface supérieure du film de silice par oxydation et dissolution des nanoparticules d'argent se reforment en fait sur la contre-électrode d'ITO qui fait office d'anode et donc de site réducteur, lors de cette étape. Cette commutation de la position des nanoparticules d'argent d'une interface à l'autre est réversible. Il suffit donc d'inverser la polarité du potentiel appliqué pour voir les nanoparticules apparaître à la surface du film, puis disparaître pour se reformer dans le volume de la couche, puis réapparaître, etc. Les images de topographie de la Figure 4-22 montrent les différentes

étapes de trois cycles d'écritures et effacements. Les conditions de réduction des ions argent sur la pointe (- 3V durant 1 s) restent constantes durant le cycle, de même que les conditions de ré-oxydation totale des structures en contact avec la pointe (5 V durant 1 s). Nous pouvons remarquer que la taille latérale des dendrites d'argent formées décroît fortement au fur et à mesure des cycles en dépit de la constance de la tension utilisée pour leur inscription. Afin de comprendre les différents effets se produisant durant des cycles d'écriture-effacement, observons les images optiques obtenues après chaque étape du cycle. Dans l'image optique de la Figure 4-22 sont délimitées 5 zones différentes correspondant au résultat obtenu après chaque étape du cycle (répétée à 4 reprises dans chaque aire d'où la présence de 4 points sur chaque image) effectué dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus. Dans l'aire 1 correspondant à une première inscription des dendrites en position HAUT, aucun contraste optique n'apparaît. En revanche, dans la zone 2, obtenue après une première ré-oxydation des dendrites, des points brillants typiques de la présence de nanostructures en position BAS (à l'interface silice-ITO) apparaissent optiquement. La deuxième inscription de nanostructures en position HAUT (dans la zone 3) montre optiquement une disparition ou une forte atténuation des points brillants. Le second effacement des dendrites de surface (zone 4) laisse réapparaître les points brillants résultant de la présence de structures en position BAS. Enfin, la dernière écriture de dendrite en surface (zone 5) laisse subsister de larges structures en position BAS.

L'ensemble de ces résultats démontrent que l'application successive de tensions négatives puis positives à la pointe induit un cycle de commutation HAUT↔BAS de la position des nanostructures. La taille décroissante des nanostructures obtenues en position HAUT lors des cycles successifs en appliquant toujours les mêmes paramètres résulte d'une diminution de l'argent disponible pour migrer vers l'interface supérieure du film. L'argent contenu dans le film reste en effet, au vu des images optiques, partiellement réduit sur l'interface inférieure après application de la tension négative à la pointe. L'oxydation de l'argent nécessite la présence dans son voisinage d'éléments servant de pièges à électrons. L'eau adsorbée ou l'oxygène ambiant sont des éléments rendant cette oxydation possible. Malgré la présence de la porosité, les nanostructures formées en position BAS sont moins exposées que celles formées en position HAUT à l'air et à l'humidité ambiante. Elles s'avèrent donc plus difficiles à oxyder. Une partie de l'argent restant piégée sous forme de nanoparticules métalliques dans le volume du film, la formation de nanostructures en surface s'avère plus difficile au fil des commutations. L'application d'une tension croissante à chaque cycle pourrait néanmoins permettre d'améliorer ce procédé.





**Figure 4-22.** Différentes étapes de commutation de la position des nanostructures d'argent avec en haut les images topographiques et en bas les images optiques obtenues après chaque étape du cycle de commutation.

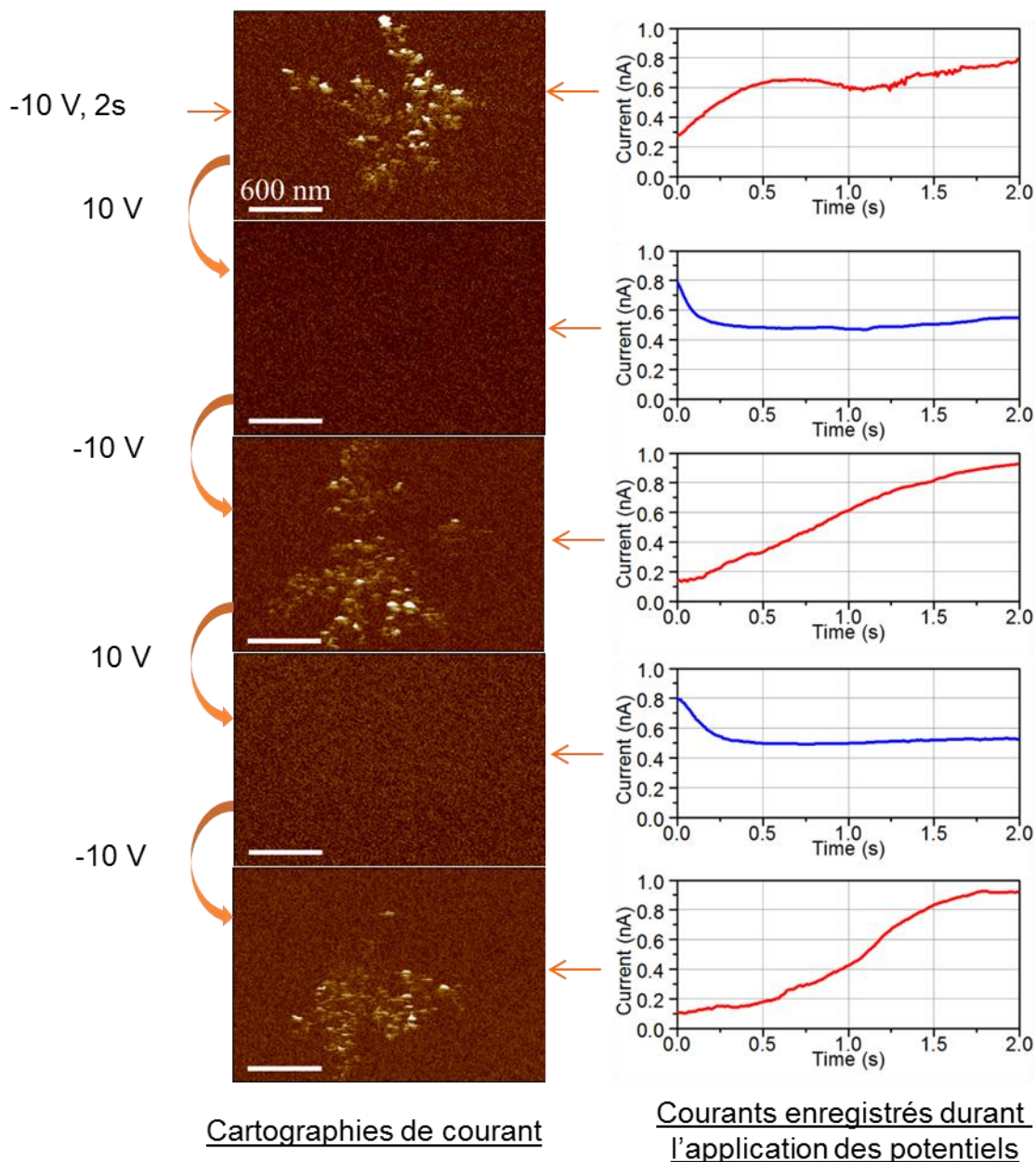
#### **IV.4. Mise en évidence de la croissance de filaments conducteurs sur l'épaisseur du film de silice**

La caractérisation des structures formées par AFM en mode conductif a permis de mettre en évidence la formation de nano-filaments conducteurs au travers de la couche lors de la formation de larges dendrites. Ces caractérisations ont en effet montré qu'après la formation de dendrites suffisamment grandes (typiquement supérieure à 500 nm de largeur, ce qui représente plus de deux fois l'épaisseur de la couche), celles-ci apparaissent comme conductrices sur les images de conductivités obtenues. Ce résultat montre que ces dendrites sont effectivement de nature métallique et que, bien que formées d'agrégats, elles sont continues, et qu'elles s'étendent également dans l'épaisseur de la couche, mais moins rapidement que sur la surface, jusqu'à atteindre la contre électrode d'ITO. Des nano-canaux conducteurs sont ainsi formés à travers la couche isolante de silice mésoporeuse. La formation de tels canaux conducteurs a largement été étudiée dans les cellules à commutation résistive où les ions métalliques sont fournis par une électrode active [108]–[110]. Notre configuration pointe/silice- $\text{Ag}^+$ /ITO peut être comparée à de telles cellules, excepté que les ions métalliques sont directement incorporés dans la couche mince et non par fournis par l'une des deux électrodes.

Un effacement de la dendrite par application d'un potentiel positif à la pointe a également pour conséquence la coupure du filament conducteur reliant les deux interfaces [122]. Lors de l'application de potentiels négatifs et positifs successifs à la pointe AFM (Figure 4-23), correspondant à un cycle de commutation HAUT↔BAS mais pour de grandes tailles de

dendrites, les cartographies de courant montrent des dendrites conductrices après chaque application d'un potentiel négatif et la disparition de tout signal de conductivité lors de l'application d'un potentiel positif. Ainsi, cette étude montre qu'un cycle de commutations de la position des nanostructures peut également être accompagné d'états de résistivité différents de la couche de silice liés à la présence d'un filament conducteur et à sa dissolution.

L'évolution du courant traversant la couche a également été enregistrée durant chaque application d'un potentiel à la pointe au cours des cycles, comme montré dans la Figure 4-23. Durant la première inscription d'une dendrite, le courant augmente de façon significative durant la première demi-seconde avant de se stabiliser. Durant les autres étapes d'inscription de dendrites en position HAUT, par application d'une tension négative à la pointe, les courbes enregistrées montrent une tendance similaire excepté que le temps d'augmentation du courant circulant au travers de la couche est plus long. Ceci est lié au fait que la quantité d'ions métalliques disponible dans la couche diminue après la première formation d'une structure en position BAS, et l'argent devant dans ce cas être d'abord ré-oxydé de cette dernière avant de migrer sur la surface pour former la dendrite. Durant les étapes de commutation HAUT→BAS, donc en appliquant une tension positive à la pointe, le courant décroît d'abord durant les premières centaines de millisecondes avant de se stabiliser à une valeur à peu près constante. Cette décroissance rapide est attribuée à l'interruption du filament conducteur lors de l'oxydation de l'argent. Ainsi, ces mesures confirment le mécanisme proposé de formation-dissolution de filaments conducteurs au travers de la couche de silice durant les cycles de commutation de la position des nanostructures. Cette propriété peut être envisagée comme une possibilité de contrôler de manière réversible la conductivité locale du film de silice.



**Figure 4-23.** Cartographies de courant (à gauche) obtenues après chaque étape de commutation avec (à droite) les courants enregistrés durant chaque application de potentiel à la pointe AFM.

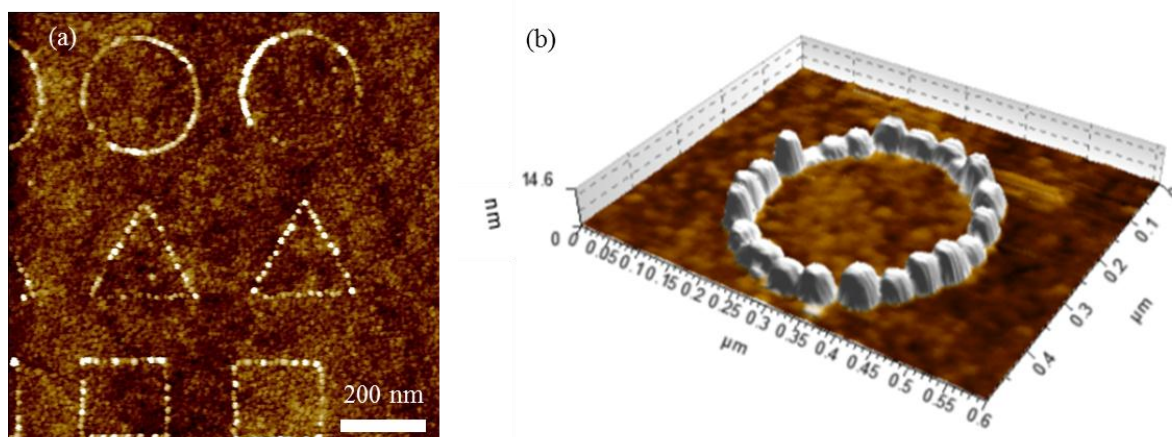
#### IV.5. Vers l'inscription de nanostructures d'or

Dans cette partie, nous avons étudié la formation de nanostructures d'argent de part et d'autre de la couche mince de silice, et la possibilité d'induire une commutation de leur position par inversion du potentiel appliqué à la pointe AFM. Les structures formées sur la surface de silice ne présentent pas de réponse optique en raison de leur très faible épaisseur. De plus l'argent est facilement oxydé sous atmosphère ambiante. Concernant les structures créées à l'interface silice-ITO, elles se présentent sous forme d'agrégats hétérogènes de

particules d'argent. Ainsi, par l'une ou l'autre voie, l'inscription ne permet pas de former des ensembles de particules ordonnés dont les résonances plasmon pourraient être exploitées.

Pour pallier aux difficultés que pose l'argent pour atteindre cet objectif, une solution envisageable est de former des nanoparticules d'or. Plusieurs raisons nous orientent vers ce type de matériau. D'une part, l'or est un métal noble dont les résonances plasmon apparaissent également dans le spectre visible. Ce métal est également inerte sous atmosphère ambiante, empêchant ainsi son oxydation et l'altération de ses propriétés optiques au cours du temps. D'autre part, la réduction moins aisée des ions or, nécessitant trois électrons par ion contre un seul dans le cas de l'argent, permettrait un meilleur contrôle de la taille des nanostructures et donc de leur réponse optique.

En imprégnant des couches de silice d'une solution aqueuse de sels d'or, il a été montré que des nanostructures d'or pouvaient être inscrites sur la surface de silice (Figure 4-24). Néanmoins, l'inscription de ces nanostructures est très peu reproductible. La raison de ce manque de reproductibilité réside dans une difficulté des ions or à pénétrer dans les pores de la couche de silice. En effet, la silice a un point isoélectrique à environ 2, c'est-à-dire que lorsqu'elle est immergée dans la solution aqueuse de sel d'or (fortement acide), la surface de la couche de silice se charge positivement, empêchant les ions métalliques eux aussi chargés positivement de pénétrer les pores de la couche. Ainsi, la quantité d'ions or pour la formation de structures métalliques est trop peu importante dans la couche. Une piste pour remédier à ce problème serait de modifier le pH de la solution de sel d'or, ou bien de complexer les ions or pour faciliter leur imprégnation [123].



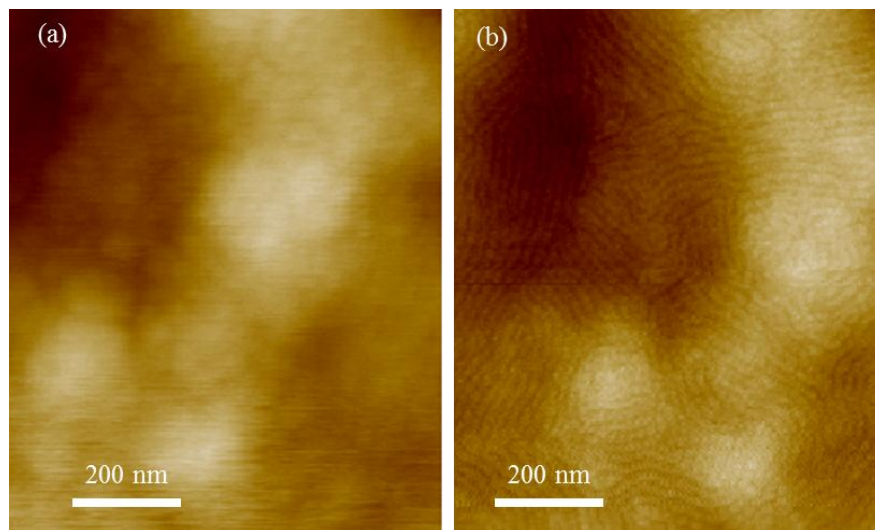
**Figure 4-24.** (a) Images topographiques de structures d'or sur la surface de silice inscrites en modes tapping. Chacun des motifs est obtenu en déplaçant la pointe à une vitesse de  $10 \text{ nm.s}^{-1}$  durant l'application d'un potentiel de  $-10 \text{ V}$  à la pointe. (b) Une représentation à trois dimension d'un cercle formé de nanoparticules d'or inscrit dans les mêmes conditions.

## V. Création de filaments d'or à l'apex de pointes AFM

Nous avons étudié dans la partie précédente les différentes possibilités d'inscriptions de nanostructures métalliques de part-et d'autre d'une couche mince de silice méso-poreuse. Il a été remarqué de façon quasi-systématique, après l'application d'un potentiel négatif à la



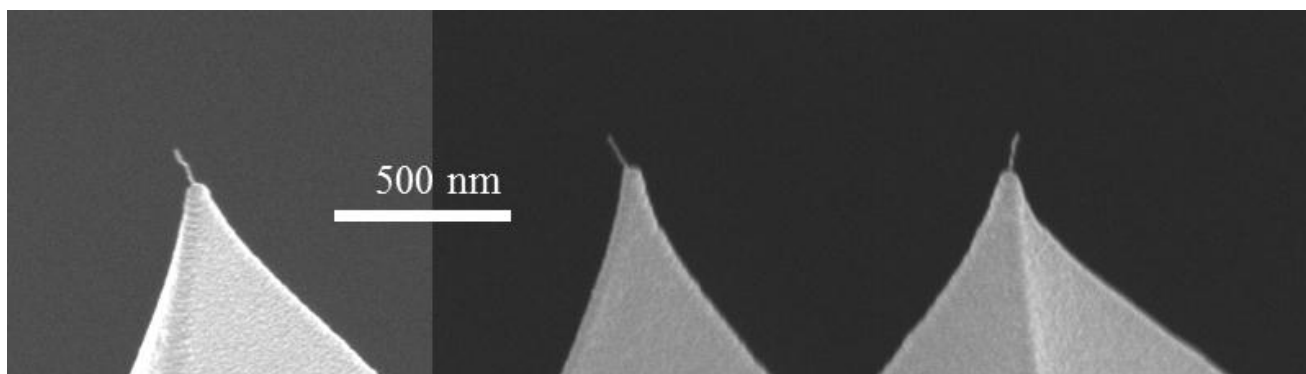
pointe en mode tapping et donc après la formation d'une structure métallique sur l'interface supérieure du film de silice, un très net gain en résolution lors de la prise d'image de topographie de la surface de silice (Figure 4-25). La mésostructure de la couche de silice, de dimension plus faible que le rayon de courbure de la pointe AFM, n'apparaît pas lors d'un premier passage avec une pointe. Après l'application d'une tension négative, un second passage de la pointe fait apparaître les détails de la mésostructure. Ainsi, la réduction d'ions métalliques sur la surface de silice induit également une modification de l'apex de la pointe AFM entraînant une diminution de son rayon de courbure expliquant le gain en résolution.



**Figure 4-25.** Image de topographie de la surface d'une couche de silice mésoporeuse imprégnée d'or (a) avant et (b) après l'application d'un potentiel négatif à la pointe AFM.

Dans le cas d'inscriptions sur des couches imprégnées de sel d'or, la caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage de quelques pointes AFM montre la présence de filaments accrochés à l'apex de celles-ci (Figure 4-26). Ces filaments ont une épaisseur allant typiquement de 4 à 20 nm pour une longueur variable allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Le rayon de courbure des filaments ainsi créés (de 2 à 10 nm) est bien moindre que celui des pointes avant croissance des filaments.

En raison de la difficulté d'imprégner des ions or dans les pores de la couche de silice, la croissance des filaments d'or est très peu reproductible. Le processus d'imprégnation a de ce fait été légèrement modifié afin de garder une plus grande quantité d'ions sur la surface de silice. Ainsi en ne rinçant plus les échantillons à l'eau ultra-pure après les avoir imprégnés de sels métalliques, la quantité d'ions adsorbés sur la surface de silice est grandement augmentée, améliorant ainsi significativement le rendement de croissance des filaments d'or. Par la suite, les tensions typiques appliquées à la pointe AFM varient de -1 à -4 V.



**Figure 4-26.** Exemples de filaments obtenus après application d'un potentiel négatif à la pointe en mode tapping sur la surface de silice imprégnée de sel d'or.

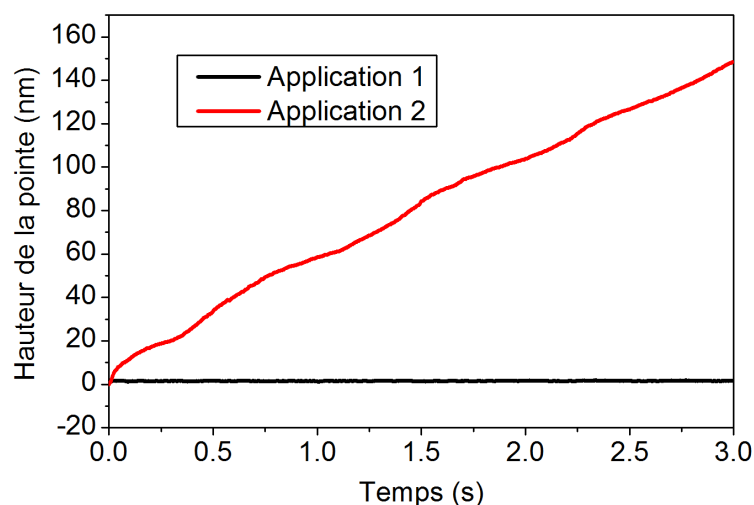
### ***V.1. Mise en évidence in situ et mécanisme de croissance des filaments***

Une visualisation directe des filaments ne pouvant être effectuée avec des montages AFM standards et une caractérisation MEB systématique pouvant être contraignante, une méthode a pu être mise en œuvre pour la mise en évidence in situ du phénomène de croissance de filaments. Pour ce faire, le signal électronique indiquant la hauteur de la pointe AFM est récupéré durant l'application du potentiel négatif à la pointe.

Les filaments croissent exclusivement en mode tapping, avec une amplitude d'oscillation de la pointe imposée à une valeur d'environ un trentième de son amplitude en l'absence d'interaction avec la surface. Pour rappel, en mode tapping, une boucle de rétroaction impose une amplitude d'oscillation constante à la pointe. Toute variation de topographie est ainsi immédiatement suivie d'une adaptation de la hauteur de la pointe pour lui faire retrouver une amplitude d'oscillation constante. Nous utilisons ce principe, permettant à la base de suivre les variations de topographie de la surface, pour caractériser la croissance des filaments d'or. En effet, lorsque le potentiel négatif est appliqué à la pointe, celle-ci est immobile en regard de l'échantillon. De plus, l'application de ce potentiel ne formant pas de nanoparticule de plus de quelques nanomètres de hauteur, toute variation de hauteur conséquente de la pointe pourra être attribuée à la formation d'un filament d'or à l'extrémité de la pointe AFM.

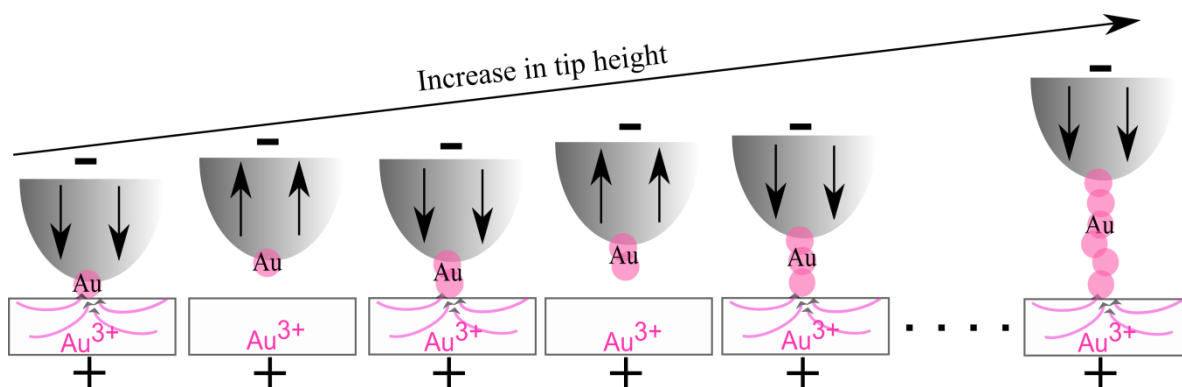
Des exemples de signaux obtenus sont montrés dans la Figure 4-27. Ces signaux ont été enregistrés durant l'application d'un potentiel de -4 V à la pointe durant 3 s avec une même pointe à deux endroits différents de la couche de silice. Une première application ne montre aucune variation sensible de hauteur de la pointe, alors que la seconde fait apparaître une hausse verticale d'environ 150 nm. Des caractérisations MEB montrent une correspondance relativement bonne entre une augmentation de hauteur de la pointe et la présence effective d'un filament en bout de pointe. Néanmoins, aucune corrélation n'a pu être faite entre la longueur du filament et la hauteur indiquée in situ. De plus, la longueur des filaments formés dépend d'un grand nombre de paramètres dont certains sont difficilement contrôlables. Ainsi, si les paramètres liés au potentiel, ou à l'humidité ambiante peuvent influencer la croissance du filament, l'état local de la couche de silice semble jouer un rôle plus important. En effet, à conditions équivalentes, une grande disparité de taille est observée en fonction de la position de la pointe sur la couche de silice. Ceci est expliqué par une inhomogénéité de la

concentration d'ions métalliques sur la surface, résultant de la méthode d'imprégnation qui n'inclue pas de rinçage de la couche.



**Figure 4-27.** Signaux indiquant la hauteur relative de la pointe AFM durant l'application de -4 V durant 3 s en mode tapping. Les deux signaux sont obtenus en utilisant une même pointe à deux endroits différents de la couche de silice.

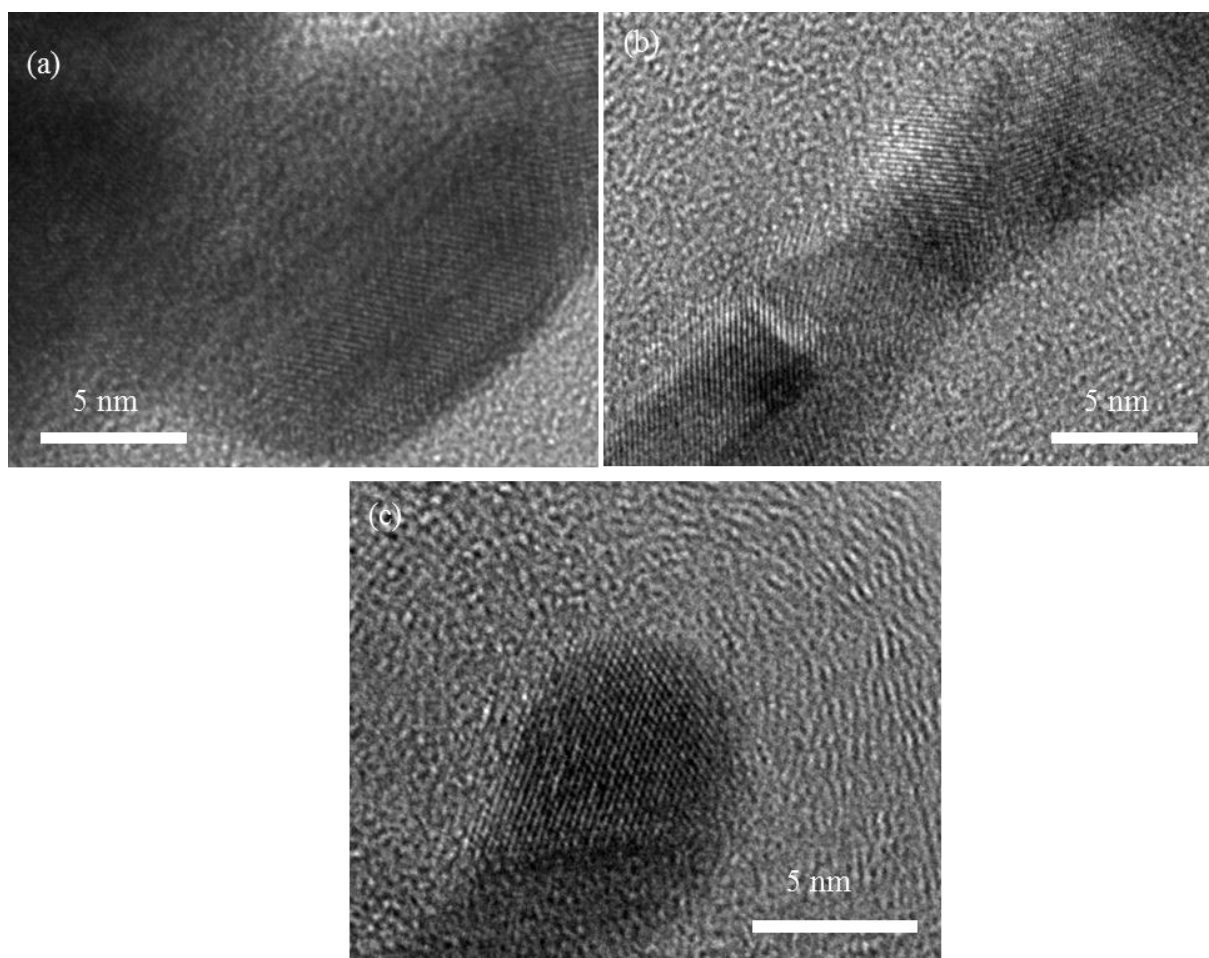
Le mécanisme de croissance des filaments d'or peut être décrit comme un processus dynamique (Figure 4-28). En démarrant l'application du potentiel négatif, des ions sont réduits sur l'extrémité de la pointe AFM formant un noyau métallique qui jouera le rôle d'anode locale soumise à un potentiel négatif. S'en suit une croissance rythmée par les oscillations de la pointe. A chaque contact de l'anode avec la surface de silice, des ions sont réduits à l'extrémité de la structure d'or, ce qui induit de ce fait une augmentation de la longueur de cette dernière et affecte donc l'amplitude d'oscillation de la pointe. Le système de rétroaction adapte alors la hauteur de la pointe pour pallier l'effet de la croissance de la structure d'or. Ce processus, répété durant la durée d'application du potentiel à la pointe, finit par former un filament d'or. Ce mécanisme de croissance explique la tendance observée sur le signal de hauteur de pointe au cours du temps observé dans la Figure 4-27.



**Figure 4-28.** Illustration du mécanisme de croissance des filaments d'or.

## V.2. *Caractérisation des filaments*

Des filaments ont pu être caractérisés par Microscopie Electronique en Transmission. Les images Haute Résolution d'un filament sont montrées dans la Figure 4-29. L'indexation des paramètres de maille déduits de ces images confirme que ces filaments sont constitués d'or cristallin. Ces images montrent également des orientations cristallines inhomogènes tout au long du filament, allant dans le sens d'une croissance discontinue. De plus, la base du filament est constituée d'une particule plus large, pouvant correspondre à une première réduction des ions or à l'extrémité de la pointe AFM et servant d'accroche aux réductions suivantes. L'extrémité arrondie du filament présente un rayon de courbure d'environ 2,5 nm, ce qui est environ 10 fois inférieur à celui de la pointe originale.



**Figure 4-29.** Images HRTEM (à) la base, (b) au milieu et (c) à l'extrémité d'un filament d'or

## V.3. *Applications potentielles*

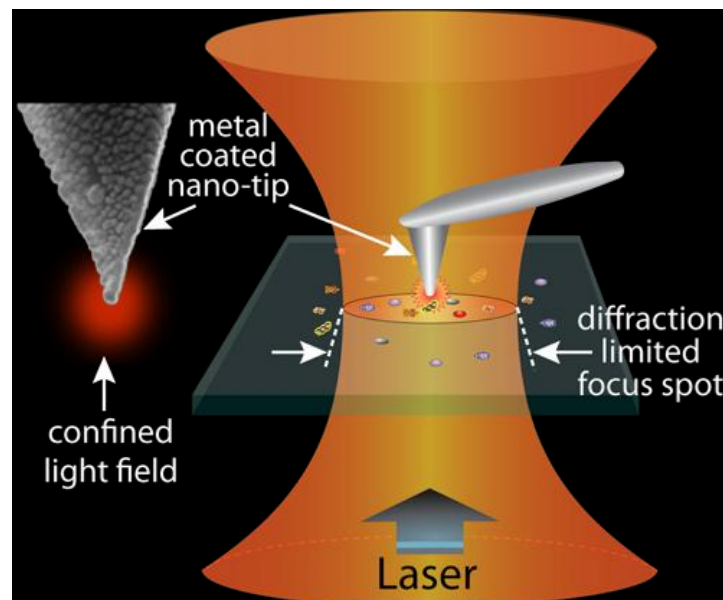
Cette dernière section constitue une mise en perspective concernant les applications potentielles des filaments d'or que nous pourrions exploiter à l'avenir.

La croissance de filaments d'or telle qu'elle a été présentée constitue une nouvelle méthode d'accrochage de nano-objets en extrémité de pointes AFM. Les avantages que présente cette méthode sont multiples. D'une part comme nous l'avons vu plus haut, le rayon



de courbure réduit du filament permet d'imager avec une résolution accrue. Comme le filament formé est conducteur tout comme la pointe originale, le tout pourrait être utilisé en mode conducteur afin de sonder la conductivité d'échantillons avec une plus grande finesse. Dans ce domaine, l'idée d'utiliser des nano-filaments métalliques a déjà pu faire ses preuves en atteignant une résolution nanométriques en mode conducteur [124].

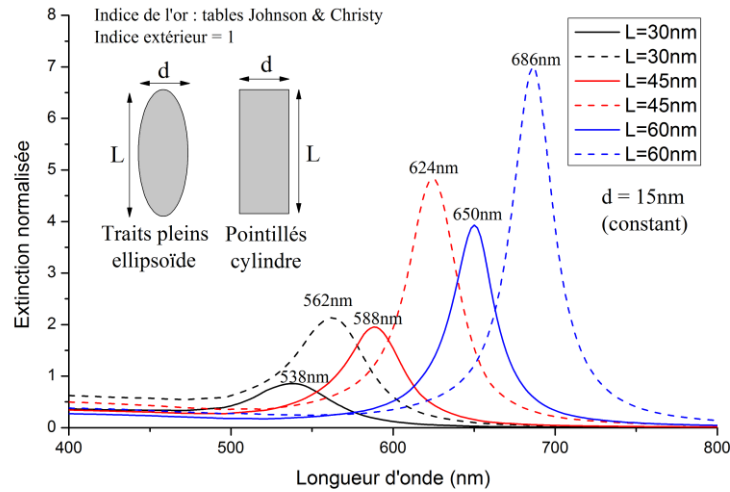
Une autre application potentiellement intéressante serait d'exploiter les résonances plasmon des nano-filaments dans le cadre de la Spectroscopie Raman Exaltée par une Pointe [125], [126] (« Tip-Enhanced Raman Spectroscopy » en anglais, ou TERS). Le principe de cette spectroscopie est illustré par la Figure 4-30. Une pointe métallisée est illuminée par un faisceau qui excite une résonance plasmon à l'extrémité de la pointe. Cette résonance induit une exaltation locale de l'intensité du champ électromagnétique qui amplifie le signal Raman de composés présents sur une surface. L'avantage de cette technique est de pouvoir sonder la réponse Raman à une échelle nanométrique.



**Figure 4-30.** Principe de la Spectroscopie Raman Exaltée par une Pointe.

Les filaments d'or peuvent présenter un intérêt certain pour le TERS en raison principalement de leur rayon de courbure de quelques nanomètres seulement. En effet, les pointes pour une application TERS sont généralement préparées par dépôt d'une couche métallique sur une pointe classique, ayant pour conséquence un rayon de courbure final relativement élevé.

Afin de valider la possibilité d'utiliser les filaments formés, des simulations ont été effectuées en utilisant la méthode T-Matrix pour estimer la position de la bande de résonance de filaments relativement courts (Figure 4-31). La forme des filaments est modélisée à la fois par une ellipsoïde et par un cylindre avec une épaisseur de 15 nm, sachant que sa forme réelle sera un compromis entre ces deux formes. Pour une polarisation incidente longitudinale (comme c'est le cas en pratique) les bandes de résonance apparaissent dans le spectre visible pour des rapports d'aspect allant de deux à quatre.



**Figure 4-31.** Spectres d'extinction de filaments d'or simulés par des sphéroïdes ou des cylindres, pour des rapports d'aspect allant de 2 à 4 et avec une épaisseur constante de 15 nm. L'onde plane incidente est polarisée selon le grand axe des particules.

## VI. Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre une méthode d'inscription de nanostructures métalliques basée sur l'utilisation d'un Microscope à Force Atomique. Le principe de cette méthode réside dans une réduction électrochimique d'ions métalliques présents dans une couche de silice mésoporeuse, en appliquant une différence de potentiel entre une pointe AFM conductrice et un substrat d'ITO conducteur. Nous avons démontré la possibilité de réduire des ions argent de part et d'autre de la couche de silice en fonction de la polarité du potentiel appliqué à la pointe. Les structures formées sur la surface de silice apparaissent sous forme de dendrites alors que les structures réduites à l'interface silice-ITO se présentent sous forme d'agrégats hétérogènes de particules d'argent avec une signature spectrale typique. Un résultat novateur de cette étude se trouve dans la démonstration d'une commutation réversible de la position des structures d'argent par simple inversion du potentiel appliqué. De plus, il a été montré que cette commutation est accompagnée de modifications dans la conductivité locale de la couche de silice, au travers de la formation et de la dissolution de filaments conducteurs dans la couche de silice durant les cycles de commutation. Ces résultats permettent d'envisager un stockage à la fois optique et électrique de l'information à des dimensions micrométriques voire nanométriques.

Une conséquence du processus d'inscription est la formation de filaments métalliques à l'extrémité des pointes AFM. En particulier, des filaments d'or sont obtenus en appliquant des potentiels négatifs à la pointe. Les dimensions de ces filaments sont typiquement de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de long pour une épaisseur de 4 à 20 nm. Cette méthode originale de croissance de filament à l'apex de pointes AFM pourrait trouver des applications en Spectroscopie Raman Exaltée par une Pointe, qui exploite les résonances plasmon induites à l'extrémité de pointes AFM.

# Conclusion générale et perspectives

## Conclusion générale

Le travail de thèse détaillé dans ce manuscrit a consisté dans une grande part en une étude théorique des résonances plasmon de nanoparticules métalliques. Une partie plus expérimentale a également été mise en œuvre dans le cadre du développement d'une technique permettant l'inscription de nanostructures métalliques par Microscopie à Force Atomique.

Nous avons dans un premier temps développé une méthode permettant l'analyse des modes de résonance propres de particules uniques ainsi que de leur couplage dans des structures simples. Le principe de cette méthode repose sur une représentation analytique, sous forme d'une fonction singulière de la pulsation, de la réponse optique des nanostructures. Un algorithme d'extraction a été décrit pour la détermination des caractéristiques de résonance (position et largeur de bande, amplitude) dans le cas de résonances uniques. Sur la base de la représentation analytique des résonances plasmon dans le domaine spectral, nous avons proposé un modèle phénoménologique permettant de décrire le comportement des modes de résonance plasmon dans le domaine temporel, au travers d'une équation différentielle du premier ordre décrivant l'évolution de l'amplitude du mode considéré en fonction de l'excitation incidente.

La méthode proposée a tout d'abord été appliquée à des sphères d'argent uniques, en utilisant l'algorithme d'extraction aux coefficients de développement de l'onde diffusée par la particule obtenus par la méthode T-Matrix. La contribution de chacun de ces coefficients de développement aux différents modes de résonances a ainsi été spécifiée et l'évolution de la position, la largeur spectrale et l'amplitude de chacun de ces modes en fonction de la taille des sphères a pu être étudiée. De plus, l'extraction des paramètres de résonance a permis de déterminer l'exacte contribution de chacun de ces modes dans le champ total diffusé par la particule, et des cartographies de champ ont pu être établies montrant la répartition spatiale de l'intensité du champ proche produit par chaque mode de résonance. Nous avons par la suite caractérisé l'émergence de modes multiples dans le cas de particules sphéroïdales, où chacun des modes présents pour une sphère est scindé en différents modes. De façon générale, le  $l^{\text{ème}}$  mode d'une sphère est scindé en  $l+1$  modes dans le cas d'une particule sphéroïdale. Nous avons ainsi caractérisé la position spectrale de chacun d'entre eux en fonction du rapport d'aspect de la particule, pour les modes dipolaires longitudinal et transverse, mais également pour les modes quadripolaires. Une étude de l'amplitude de chacun de ces modes a enfin pu montrer leur dépendance vis-à-vis de la polarisation de l'onde incidente.

Dans un second temps, l'algorithme d'extraction des paramètres de résonance a été généralisé à la présence de résonances multiples afin d'étudier les phénomènes de couplage dans des ensembles de particules. Sur la base de l'approche phénoménologique proposée dans le cas de modes uniques, des équations de modes couplés ont été proposées. Certains paramètres, comme les coefficients de couplage mutuel, permettent de quantifier les forces de

couplage entre les particules. Cette approche a d'abord été appliquée aux modes hybrides de dimères, où les modes dipolaires initiaux des sphères du dimère se couplent pour former des modes hybrides différenciés par la direction du moment dipolaire résultant et par des relations de phase entre les oscillations du moment dipolaire de chacune des particules. Ainsi le système étudié fait apparaître des modes liants (où les moments dipolaires se trouvent selon une configuration énergétiquement favorable) dont la position spectrale se décale vers le rouge lorsque le couplage inter-particules augmente. Des modes anti-liants (avec une configuration énergétiquement défavorable des moments dipolaires) sont également formés, avec une position spectrale décalée vers les courtes longueurs d'onde lorsque le couplage augmente. La mesure des coefficients de couplage mutuel du système a pu faire apparaître une dépendance exponentielle de leur module en fonction de la distance séparant les particules du dimère, montrant ainsi une dépendance similaire des forces de couplage. Ensuite, un système plus complexe composé de deux dimères en interaction forte a été étudié. Le spectre d'extinction de ce système présente des profils de résonance asymétriques de type Fano, très bien pris en compte par la représentation singulière de notre modèle et parfaitement caractérisés par la méthode d'extraction proposée. Nous avons notamment pu caractériser et identifier les deux modes hybrides issus du couplage entre les deux dimères. Il est ainsi apparu que l'un de ces modes correspond à un mode liant avec une oscillation en phase des moments dipolaires du système. Le second mode quant à lui est un peu particulier puisqu'il correspond à un état non-liant (où les moments dipolaires résultants des dimères oscillent en opposition de phase) d'un côté de la résonance, et à un état liant de l'autre. Nous avons également mis en lumière une inversion énergétique de ces deux modes lors de la variation de la distance inter-particules de l'un des dimères, cette inversion pouvant être interprétée par des changements dans les forces coulombiennes entre les particules du système.

Dans le troisième chapitre ouvrant la voie à l'étude de systèmes de particules plus complexes, nous avons dans un premier temps étudié les modes de résonance apparaissant dans des structures périodiques de particules d'or. En étudiant des structures périodiques à deux dimensions, il est apparu que ce type de système présente deux bandes principales de résonance dans ses spectres de diffusion et d'extinction. De plus, nous avons montré dans ces réseaux la possibilité tout à fait intéressante de confiner préférentiellement et de façon efficace l'exaltation de champ sur une ligne plutôt que sur une autre, simplement en basculant la longueur d'onde d'excitation de la structure sur l'une ou l'autre des bandes de résonance. Nous avons développé dans un deuxième temps une méthode numérique d'optimisation de la résolution du système linéaire caractéristique du problème de diffusion dans le cas de réseaux périodiques de particules. En général, le système linéaire donnant la solution du problème de diffusion est résolu par des méthodes itératives, dont chaque itération comporte une multiplication Matrice-Vecteur donnant une complexité de calcul quadratique en fonction du nombre de particules considérées. Pour des réseaux périodiques, la structure du système linéaire à résoudre prend la forme particulière d'une matrice de Toeplitz, dans laquelle chaque diagonale admet des éléments identiques. Ainsi dans ce cas, le produit Matrice-Vecteur intervenant dans les méthodes itératives est équivalent à un produit de convolution, et l'utilisation de transformées de Fourier rapides pour effectuer ce produit de convolution permet d'obtenir une complexité de calcul linéaire en fonction du nombre de particules

intervenant dans le problème de diffusion. Les calculs ainsi optimisés ont montré des gains de temps supérieurs d'un facteur 10 à partir de quelques dizaines de particules prises en comptes (à partir de 20 particules dans le cas de réseaux à une dimension et 40 particules dans des réseaux à deux dimensions) par rapport à l'utilisation d'une méthode itérative classique.

La partie expérimentale du travail de thèse a été présentée dans le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit, et consistait en un développement d'une méthode d'inscription de nanostructures métalliques basée sur l'utilisation d'un Microscope à Force Atomique. Le principe de cette méthode réside dans une réduction électrolytique d'ions métalliques présents dans une couche de silice mésoporeuse, en appliquant une différence de potentiel entre une pointe AFM conductrice appliquée sur la surface supérieure de la couche et le substrat d'ITO conducteur supportant la couche. Nous avons démontré la possibilité de réduire des ions argent de part et d'autre de la couche de silice en fonction de la polarité du potentiel appliqué à la pointe. Les structures formées sur l'interface air-silice apparaissent sous forme de dendrites alors que les structures réduites à l'interface silice-ITO se présentent sous forme d'agrégats hétérogènes de particules d'argent avec une signature spectrale typique. Nous avons également mis en évidence la possibilité d'une commutation réversible de la position des structures d'argent par simple inversion du potentiel appliqué. De plus, il apparaît que cette commutation est accompagnée de modifications dans la conductivité locale de la couche de silice, au travers de la formation et de la dissolution de filaments conducteurs dans la couche de silice durant les cycles de commutation.

Une conséquence du processus d'inscription est la formation de filaments métalliques à l'extrémité des pointes AFM. En particulier, des filaments d'or sont obtenus en appliquant des potentiels négatifs à la pointe, les dimensions de ces filaments étant typiquement de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de long pour une épaisseur de 4 à 20 nm.

## **Perspectives**

Comme tout travail de recherche, les résultats obtenus durant la thèse ne constituent pas une fin en soi, mais s'inscrivent dans la dynamique d'un projet de recherche plus large. Les travaux réalisés serviront de base aux prochaines études et aux prochains développements réalisés au sein de l'équipe de recherche qui a encadré cette thèse. Ainsi, à la vue des résultats présentés, les différentes perspectives de travail peuvent être résumées en trois points.

Dans un premier temps, et compte tenu des objectifs du projet de recherche en cours, le développement et l'implémentation de méthodes de calcul permettant de prendre en compte l'influence d'interfaces planes dans le processus de diffusion d'ensemble de nanoparticules pourront être effectués. Certains travaux publiés dans la littérature pourront servir de base pour ce développement. Ainsi, Mackowski a présenté une méthode rigoureuse permettant de tenir compte d'une interface plane unique proche d'un ensemble de sphères [127]. Plus récemment, Egel et Lemmer ont proposé une méthode tout aussi rigoureuse permettant de simuler les propriétés diffusantes de nanoparticules présentes dans des systèmes multicouches [128]. Ces développements théoriques permettront à terme de simuler les structures obtenues

expérimentalement et aiderons à la compréhension des propriétés optiques et colorimétriques des échantillons produits.

Une seconde perspective de travail se trouve dans les réseaux à deux dimensions de nanoparticules d'or, présentées dans le troisième chapitre de ce manuscrit. Les propriétés résonantes de ces structures n'ont, en l'état actuel de nos connaissances, pas été étudiées dans la littérature. La mise en œuvre expérimentale de ces structures, leur caractérisation ainsi que leur application pourront sans aucun doute faire émerger à moyen terme un travail de recherche à part entière basé sur ce type de structure innovant.

Enfin, une dernière perspective prometteuse issue des travaux de thèse réside dans les nano-filaments d'or obtenus à l'apex de pointes AFM. En effet, les dimensions réduites des filaments produits ainsi que la relative simplicité de la mise en œuvre de leur croissance permettront d'envisager leur utilisation dans plusieurs domaines d'application. Par exemple, les résonances plasmons du filament pourront servir de sonde locale dans des dispositifs de microscopie à champ proche optique, ou bien dans l'exaltation locale du signal Raman.

## Annexe : Opérateur des différences divisées de Newton

En mathématiques, les différences finies de Newton d'une fonction discrétisée  $f(x)$  permettent d'interpoler cette fonction par un polynôme de Newton. En particulier, l'application de l'opérateur des différences finies sur cette fonction donne les coefficients de pondération du polynôme de Newton en dérivant successivement la fonction  $f(x)$ . Etant donné les  $n$  points de discrétisation  $(x_0, f(x_0)), \dots, (x_n, f(x_n))$  de la fonction  $f(x)$ , les différences divisées d'ordre 0 sont notées

$$[f_\nu] = f(x_\nu) \text{ avec } \nu = 0, \dots, n \quad (\text{A.1})$$

Les différences divisées d'ordre 1 (correspondant à une dérivée du premier ordre) sont données par

$$[f_{\nu-1}, f_\nu] = \frac{f(x_\nu) - f(x_{\nu-1})}{x_\nu - x_{\nu-1}} \text{ avec } \nu = 1, \dots, n \quad (\text{A.2})$$

De façon générale, les différences divisées s'obtiennent de façon récursive par la relation

$$[f_\nu, \dots, f_{\nu+j}] = \frac{[f_{\nu+1}, \dots, f_{\nu+j}] - [f_\nu, \dots, f_{\nu+j-1}]}{x_{\nu+j} - x_\nu} \quad (\text{A.3})$$

Finalement, les différences divisées d'ordre  $n+1$  peuvent s'écrire de façon explicite de la façon suivante :

$$[f_0, \dots, f_n] = \sum_{i=0}^n \frac{f(x_i)}{\prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n (x_i - x_j)} \quad (\text{A.4})$$





## Références

- [1] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt, "The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology," *Gold Bull.*, vol. 40, no. 4, pp. 270–277, Dec. 2007.
- [2] J. J. Kunicki-Goldfinger, I. C. Freestone, I. McDonald, J. A. Hobot, H. Gilderdale-Scott, and T. Ayers, "Technology, production and chronology of red window glass in the medieval period – rediscovery of a lost technology," *J. Archaeol. Sci.*, vol. 41, pp. 89–105, Jan. 2014.
- [3] N. Crespo-Monteiro, N. Destouches, L. Bois, F. Chassagneux, S. Reynaud, and T. Fournel, "Reversible and Irreversible Laser Microinscription on Silver-Containing Mesoporous Titania Films," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 29, pp. 3166–3170, août 2010.
- [4] N. Crespo-Monteiro, N. Destouches, L. Nadar, S. Reynaud, F. Vocanson, and J. Y. Michalon, "Irradiance influence on the multicolor photochromism of mesoporous TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 17, p. 173106, Oct. 2011.
- [5] L. Nadar, N. Destouches, N. Crespo-Monteiro, R. Sayah, F. Vocanson, S. Reynaud, Y. Lefkir, and B. Capoen, "Multicolor photochromism of silver-containing mesoporous films of amorphous or anatase TiO<sub>2</sub>," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 11, pp. 1–10, Nov. 2013.
- [6] N. Crespo-Monteiro, N. Destouches, L. Saviot, S. Reynaud, T. Epicier, E. Gamet, L. Bois, and A. Boukenter, "One-Step Microstructuring of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> Films by Continuous Wave Laser Processing in the UV and Visible Ranges," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 51, pp. 26857–26864, décembre 2012.
- [7] N. Destouches, N. Crespo-Monteiro, G. Vitrant, Y. Lefkir, S. Reynaud, T. Epicier, Y. Liu, F. Vocanson, and F. Pigeon, "Self-organized growth of metallic nanoparticles in a thin film under homogeneous and continuous-wave light excitation," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 31, pp. 6256–6263, Jul. 2014.
- [8] P. Drude, "Zur Elektronentheorie der Metalle," *Ann. Phys.*, vol. 306, no. 3, pp. 566–613, 1900.
- [9] P. Drude, "Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte," *Ann. Phys.*, vol. 308, no. 11, pp. 369–402, 1900.
- [10] A. Sommerfeld and H. Bethe, "Elektronentheorie der Metalle," in *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*, Springer Berlin Heidelberg, 1933, pp. 333–622.
- [11] Kittel, *INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS, 7TH ED.* Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- [12] F. Wooten, *Optical properties of solids*. Academic Press, 1972.
- [13] H. Ehrenreich and H. R. Philipp, "Optical Properties of Ag and Cu," *Phys. Rev.*, vol. 128, no. 4, pp. 1622–1629, Nov. 1962.
- [14] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1998.
- [15] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995.
- [16] F. M. Kahnert, "Numerical methods in electromagnetic scattering theory," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 79–80, pp. 775–824, Sep. 2003.
- [17] K. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media," *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307, mai 1966.
- [18] A. Taflove, *Computational Electrodynamics: The Finite - Difference Time - Domain Method*. Artech House, Incorporated, 1995.
- [19] J.-P. Berenger, "A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves," *J. Comput. Phys.*, vol. 114, no. 2, pp. 185–200, Oct. 1994.

- [20] G. Meunier, *The Finite Element Method for Electromagnetic Modeling*. John Wiley & Sons, 2010.
- [21] H. DeVoe, "Optical Properties of Molecular Aggregates. I. Classical Model of Electronic Absorption and Refraction," *J. Chem. Phys.*, vol. 41, no. 2, pp. 393–400, Jul. 2004.
- [22] H. DeVoe, "Optical Properties of Molecular Aggregates. II. Classical Theory of the Refraction, Absorption, and Optical Activity of Solutions and Crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 9, pp. 3199–3208, May 2004.
- [23] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, "Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains," *Astrophys. J.*, vol. 186, p. 705, Dec. 1973.
- [24] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for scattering calculations," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 11, no. 4, pp. 1491–1499, avril 1994.
- [25] J. J. Goodman, P. J. Flatau, and B. T. Draine, "Application of fast-Fourier-transform techniques to the discrete-dipole approximation," *Opt. Lett.*, vol. 16, no. 15, pp. 1198–1200, août 1991.
- [26] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for periodic targets: theory and tests," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 25, no. 11, pp. 2693–2703, Nov. 2008.
- [27] M. I. Mishchenko, J. W. Hovenier, and L. D. Travis, *Light Scattering by Nonspherical Particles: Theory, Measurements, and Applications*. Academic Press, 1999.
- [28] P. C. Waterman, "Matrix formulation of electromagnetic scattering," *Proc. IEEE*, vol. 53, no. 8, pp. 805–812, août 1965.
- [29] P. C. Waterman, "Symmetry, Unitarity, and Geometry in Electromagnetic Scattering," *Phys. Rev.*, vol. 3, no. 4, pp. 825–839, février 1971.
- [30] M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and D. W. Mackowski, "T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles: A review," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 55, no. 5, pp. 535–575, mai 1996.
- [31] M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and A. A. Lacis, *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*. Cambridge University Press, 2002.
- [32] J. A. Stratton and L. J. Chu, "Diffraction Theory of Electromagnetic Waves," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 1, pp. 99–107, juillet 1939.
- [33] A. Doicu, T. Wriedt, and Y. A. Eremin, *Light Scattering by Systems of Particles - Null-Field Method with Discrete Sources: Theory and*. Springer, 2006.
- [34] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Ann. Phys.*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [35] H. C. Hulst and H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*. Courier Dover Publications, 1957.
- [36] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1983.
- [37] V. G. Farafonov, "Applicability of the T-matrix method and its modifications," *Opt. Spectrosc.*, vol. 92, no. 5, pp. 748–760, May 2002.
- [38] V. G. Farafonov, V. B. Il'in, and A. A. Vinokurov, "Near- and far-field light scattering by nonspherical particles: Applicability of methods that involve a spherical basis," *Opt. Spectrosc.*, vol. 109, no. 3, pp. 432–443, Sep. 2010.
- [39] A. Doicu and T. Wriedt, "Near-field computation using the null-field method," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 111, no. 3, pp. 466–473, février 2010.
- [40] C. Forestiere, G. Iadarola, L. Dal Negro, and G. Miano, "Near-field calculation based on the T-matrix method with discrete sources," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 112, no. 14, pp. 2384–2394, Sep. 2011.

- [41] D. W. Mackowski, "Analysis of Radiative Scattering for Multiple Sphere Configurations," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 433, no. 1889, pp. 599–614, Jun. 1991.
- [42] D. Mackowski, "The Extension of Mie Theory to Multiple Spheres," in *The Mie Theory*, W. Hergert and T. Wriedt, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 223–256.
- [43] Y. Xu, "Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres," *Appl. Opt.*, vol. 34, no. 21, p. 4573, Jul. 1995.
- [44] F. J. García de Abajo, "Multiple scattering of radiation in clusters of dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 8, pp. 6086–6102, août 1999.
- [45] T. J. Dufva, J. Sarvas, and J. C.-E. Sten, "Unified derivation of the translational addition theorems for the spherical scalar and vector wave functions," *Prog. Electromagn. Res. B*, vol. 4, pp. 79–99, 2008.
- [46] Y. Saad and M. Schultz, "GMRES: A Generalized Minimal Residual Algorithm for Solving Nonsymmetric Linear Systems," *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, vol. 7, no. 3, pp. 856–869, juillet 1986.
- [47] D. W. Mackowski, "Calculation of total cross sections of multiple-sphere clusters," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 11, no. 11, pp. 2851–2861, Nov. 1994.
- [48] G. Videen, "Light scattering from a sphere on or near a surface," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 8, no. 3, pp. 483–489, Mar. 1991.
- [49] T. Wriedt and A. Doicu, "Light scattering from a particle on or near a surface," *Opt. Commun.*, vol. 152, no. 4–6, pp. 376–384, juillet 1998.
- [50] K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp, *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*. Springer, 2006.
- [51] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 6, pp. 442–453, juin 2008.
- [52] S. a. Maier, M. I. Brongersma, P. g. Kik, S. Meltzer, A. a. g. Requicha, B. e. Koel, and H. a. Atwater, "Plasmonics—A Route to Nanoscale Optical Devices (Advanced Materials, 2001, 13, 1501)," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 7–8, pp. 562–562, 2003.
- [53] S. Eustis and M. A. El-Sayed, "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 3, p. 209, 2006.
- [54] J. Zhang and L. Zhang, "Nanostructures for surface plasmons," *Adv. Opt. Photonics*, vol. 4, no. 2, pp. 157–321, juin 2012.
- [55] K. Schröder and A. Csáki, "Plasmonic tuning of optical fibers for biosensing," *SPIE Newsroom*, Jun. 2011.
- [56] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles," *J. Chem. Phys.*, vol. 116, no. 15, pp. 6755–6759, Apr. 2002.
- [57] C. Noguez, "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 10, pp. 3806–3819, Mar. 2007.
- [58] V. A. G. Rivera, F. A. Ferri, and E. Marega, "Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions," in *Plasmonics - Principles and Applications*, K. Y. Kim, Ed. InTech, 2012.
- [59] J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, "Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 485–491, avril 2003.

- [60] Y. H. Lee, H. Chen, Q.-H. Xu, and J. Wang, "Refractive Index Sensitivities of Noble Metal Nanocrystals: The Effects of Multipolar Plasmon Resonances and the Metal Type," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 16, pp. 7997–8004, avril 2011.
- [61] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, "Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. 1087–1090, août 2003.
- [62] P. K. Jain, W. Huang, and M. A. El-Sayed, "On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 7, pp. 2080–2088, juillet 2007.
- [63] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, "A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures," *Science*, vol. 302, no. 5644, pp. 419–422, Oct. 2003.
- [64] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman, "Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 899–903, mai 2004.
- [65] H. Wang, D. W. Brandl, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Plasmonic Nanostructures: Artificial Molecules," *Accounts Chem. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 53–62, Jan. 2007.
- [66] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, "Fano resonances in nanoscale structures," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 2257–2298, août 2010.
- [67] B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. T. Chong, "The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 9, pp. 707–715, Sep. 2010.
- [68] M. Rahmani, B. Luk'yanchuk, and M. Hong, "Fano resonance in novel plasmonic nanostructures," *Laser Photonics Rev.*, vol. 7, no. 3, pp. 329–349, 2013.
- [69] N. A. Mirin, K. Bao, and P. Nordlander, "Fano Resonances in Plasmonic Nanoparticle Aggregates†," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 16, pp. 4028–4034, avril 2009.
- [70] M. Duval Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: Effect of Substrate on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectrum of Silver Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 12, pp. 2343–2350, Mar. 2001.
- [71] M. W. Knight, Y. Wu, J. B. Lassiter, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Substrates Matter: Influence of an Adjacent Dielectric on an Individual Plasmonic Nanoparticle," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 5, pp. 2188–2192, mai 2009.
- [72] J. Lermé, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, D. Manchon, and M. Pellarin, "Optical Properties of a Particle above a Dielectric Interface: Cross Sections, Benchmark Calculations, and Analysis of the Intrinsic Substrate Effects," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 12, pp. 6383–6398, Mar. 2013.
- [73] K. Kolwas and A. Derkachova, "Plasmonic abilities of gold and silver spherical nanoantennas in terms of size dependent multipolar resonance frequencies and plasmon damping rates," *Opto-Electron. Rev.*, vol. 18, no. 4, pp. 429–437, Dec. 2010.
- [74] K. Kolwas and A. Derkachova, "Damping rates of surface plasmons for particles of size from nano- to micrometers; reduction of the nonradiative decay," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 114, pp. 45–55, Jan. 2013.
- [75] I. D. Mayergoyz, D. R. Fredkin, and Z. Zhang, "Electrostatic (plasmon) resonances in nanoparticles," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 15, p. 155412, Oct. 2005.
- [76] A. V. Tishchenko, M. Hamdoun, and O. Parriaux, "Two-dimensional coupled mode equation for grating waveguide excitation by a focused beam," *Opt. Quantum Electron.*, vol. 35, no. 4–5, pp. 475–491, Mar. 2003.
- [77] S. Bengerhieb, R. Saoudi, and A. V. Tishchenko, "Extraction of the 3D Plasmon Field," *Plasmonics*, vol. 6, no. 3, pp. 445–455, Sep. 2011.

- [78] G. H. Golub and C. F. Van Loan, *Matrix Computations (3rd Ed.)*. Baltimore, MD, USA: Johns Hopkins University Press, 1996.
- [79] L. Novotny, "Strong coupling, energy splitting, and level crossings: A classical perspective," *Am. J. Phys.*, vol. 78, no. 11, pp. 1199–1202, Nov. 2010.
- [80] A. Lovera, B. Gallinet, P. Nordlander, and O. J. F. Martin, "Mechanisms of Fano Resonances in Coupled Plasmonic Systems," *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4527–4536, mai 2013.
- [81] A. Devilez, B. Stout, and N. Bonod, "Mode-balancing far-field control of light localization in nanoantennas," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 24, p. 245128, juin 2010.
- [82] W. C. Chew, J. H. Lin, and X. G. Yang, "An FFT T-matrix method for 3D microwave scattering solutions from random discrete scatterers," *Microw. Opt. Technol. Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 194–196, juillet 1995.
- [83] J. H. Lin and W. C. Chew, "BiCG-FFT T-Matrix method for solving for the scattering solution from inhomogeneous bodies," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 44, no. 7, pp. 1150–1155, juillet 1996.
- [84] V. Rokhlin, "Rapid solution of integral equations of classical potential theory," *J. Comput. Phys.*, vol. 60, no. 2, pp. 187–207, Sep. 1985.
- [85] N. A. Gumerov and R. Duraiswami, "Computation of scattering from clusters of spheres using the fast multipole method," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 117, no. 4, pp. 1744–1761, Apr. 2005.
- [86] C. Hubert, H. Amrani, M. A. Khan, F. Vocanson, and N. Destouches, "Electrical growth of metallic nanoparticles in mesoporous silica films using atomic force microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 24, p. 241605, Jun. 2012.
- [87] S. Bakhti, S. Biswas, C. Hubert, S. Reynaud, F. Vocanson, and N. Destouches, "Switchable Silver Nanostructures Controlled with an Atomic Force Microscope," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 14, pp. 7494–7500, avril 2014.
- [88] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 24, pp. 5599–5611, juin 2001.
- [89] T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne, "Nanosphere Lithography: Tunable Localized Surface Plasmon Resonance Spectra of Silver Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 45, pp. 10549–10556, Nov. 2000.
- [90] S. Dickreuter, J. Gleixner, A. Kolloch, J. Boneberg, E. Scheer, and P. Leiderer, "Mapping of plasmonic resonances in nanotriangles," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, pp. 588–602, Sep. 2013.
- [91] M. Hentschel, J. Dorfmüller, H. Giessen, S. Jäger, A. M. Kern, K. Braun, D. Zhang, and A. J. Meixner, "Plasmonic oligomers in cylindrical vector light beams," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, pp. 57–65, Jan. 2013.
- [92] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, "'Dip-Pen' Nanolithography," *Science*, vol. 283, no. 5402, pp. 661–663, Jan. 1999.
- [93] D. S. Ginger, H. Zhang, and C. A. Mirkin, "The Evolution of Dip-Pen Nanolithography," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, no. 1, pp. 30–45, Jan. 2004.
- [94] B. Basnar and I. Willner, "Dip-Pen-Nanolithographic Patterning of Metallic, Semiconductor, and Metal Oxide Nanostructures on Surfaces," *Small*, vol. 5, no. 1, pp. 28–44, Jan. 2009.
- [95] B. L. Weeks, M. W. Vaughn, and J. J. DeYoreo, "Direct Imaging of Meniscus Formation in Atomic Force Microscopy Using Environmental Scanning Electron Microscopy," *Langmuir*, vol. 21, no. 18, pp. 8096–8098, août 2005.

- [96] B. L. Weeks and J. J. DeYoreo, "Dynamic Meniscus Growth at a Scanning Probe Tip in Contact with a Gold Substrate," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 21, pp. 10231–10233, juin 2006.
- [97] B. W. Maynor, Y. Li, and J. Liu, "Au 'Ink' for AFM 'Dip-Pen' Nanolithography," *Langmuir*, vol. 17, no. 9, pp. 2575–2578, mai 2001.
- [98] H.-T. Wang, O. A. Nafday, J. R. Haaheim, E. Tevaarwerk, N. A. Amro, R. G. Sanedrin, C.-Y. Chang, F. Ren, and S. J. Pearton, "Toward conductive traces: Dip Pen Nanolithography® of silver nanoparticle-based inks," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 14, p. 143105, Oct. 2008.
- [99] M. Zhang, D. Bullen, S.-W. Chung, S. Hong, K. S. Ryu, Z. Fan, C. A. Mirkin, and C. Liu, "A MEMS nanoplotter with high-density parallel dip-pen nanolithography probe arrays," *Nanotechnology*, vol. 13, no. 2, p. 212, Apr. 2002.
- [100] K. Salaita, Y. Wang, J. Fragala, R. A. Vega, C. Liu, and C. A. Mirkin, "Massively Parallel Dip-Pen Nanolithography with 55 000-Pen Two-Dimensional Arrays," *Angew. Chem.*, vol. 118, no. 43, pp. 7378–7381, Nov. 2006.
- [101] H. Yanagi and T. Ohno, "Nanofabrication of Gold Particles in Glass Films by AFM-Assisted Local Reduction," *Langmuir*, vol. 15, no. 14, pp. 4773–4776, juillet 1999.
- [102] E. Silva-Pinto, A. P. Gomes, C. B. Pinheiro, L. O. Ladeira, M. A. Pimenta, and B. R. A. Neves, "Controlled Growth and Positioning of Metal Nanoparticles via Scanning Probe Microscopy," *Langmuir*, vol. 25, no. 6, pp. 3356–3358, Mar. 2009.
- [103] I. Tanabe and T. Tatsuma, "Size- and Shape-Controlled Electrochemical Deposition of Metal Nanoparticles by Tapping Mode Atomic Force Microscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 6, pp. 3995–3999, février 2012.
- [104] K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, and M. Aono, "Quantized conductance atomic switch," *Nature*, vol. 433, no. 7021, pp. 47–50, Jan. 2005.
- [105] M. Morales-Masis, H.-D. Wiemhöfer, and J. M. van Ruitenbeek, "Towards a quantitative description of solid electrolyte conductance switches," *Nanoscale*, vol. 2, no. 10, p. 2275, 2010.
- [106] M. Lee, R. O'Hayre, F. B. Prinz, and T. M. Gür, "Electrochemical nanopatterning of Ag on solid-state ionic conductor RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> using atomic force microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 16, pp. 3552–3554, Oct. 2004.
- [107] I. Valov, I. Sapezanskaia, A. Nayak, T. Tsuruoka, T. Bredow, T. Hasegawa, G. Staikov, M. Aono, and R. Waser, "Atomically controlled electrochemical nucleation at superionic solid electrolyte surfaces," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 6, pp. 530–535, juin 2012.
- [108] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, "Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 25–26, pp. 2632–2663, juillet 2009.
- [109] T. Hasegawa, K. Terabe, T. Tsuruoka, and M. Aono, "Atomic Switch: Atom/Ion Movement Controlled Devices for Beyond Von-Neumann Computers," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 252–267, Jan. 2012.
- [110] I. Valov, "Redox-Based Resistive Switching Memories (ReRAMs): Electrochemical Systems at the Atomic Scale," *CHEMELECTROCHEM*, vol. 1, no. 1, pp. 26–36, Jan. 2014.
- [111] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, Jan. 1990.
- [112] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, Mar. 1986.

- [113] T. Bouhacina, B. Desbat, and J. P. Aimé, "FTIR spectroscopy and nanotribological comparative studies: influence of the adsorbed water layers on the tribological behaviour," *Tribol. Lett.*, vol. 9, no. 1–2, pp. 111–117, Dec. 2000.
- [114] K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, and T. Tatsuma, "Effects of adsorbed water on plasmon-based dissolution, redeposition and resulting spectral changes of Ag nanoparticles on single-crystalline TiO<sub>2</sub>," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 16, p. 2263, 2008.
- [115] T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, I. Valov, R. Waser, and M. Aono, "Effects of Moisture on the Switching Characteristics of Oxide-Based, Gapless-Type Atomic Switches," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 1, pp. 70–77, Jan. 2012.
- [116] S. Tappertzhofen, H. Mündelein, I. Valov, and R. Waser, "Nanoionic transport and electrochemical reactions in resistively switching silicon dioxide," *Nanoscale*, vol. 4, no. 10, pp. 3040–3043, May 2012.
- [117] S. Tappertzhofen, I. Valov, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, R. Waser, and M. Aono, "Generic Relevance of Counter Charges for Cation-Based Nanoscale Resistive Switching Memories," *ACS Nano*, vol. 7, no. 7, pp. 6396–6402, juillet 2013.
- [118] R. García, M. Calleja, and H. Rohrer, "Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 4, pp. 1898–1903, Aug. 1999.
- [119] M. Calleja, M. Tello, and R. García, "Size determination of field-induced water menisci in noncontact atomic force microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 9, pp. 5539–5542, Nov. 2002.
- [120] G. M. Sacha, A. Verdager, and M. Salmeron, "Induced Water Condensation and Bridge Formation by Electric Fields in Atomic Force Microscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 30, pp. 14870–14873, août 2006.
- [121] T. A. Witten and L. M. Sander, "Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 19, pp. 1400–1403, Nov. 1981.
- [122] X. Guo, C. Schindler, S. Menzel, and R. Waser, "Understanding the switching-off mechanism in Ag<sup>+</sup> migration based resistively switching model systems," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 13, p. 133513, Sep. 2007.
- [123] H. Zhu, C. Liang, W. Yan, S. H. Overbury, and S. Dai, "Preparation of Highly Active Silica-Supported Au Catalysts for CO Oxidation by a Solution-Based Technique," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 22, pp. 10842–10848, juin 2006.
- [124] S. S. Hong, J. J. Cha, and Y. Cui, "One Nanometer Resolution Electrical Probe via Atomic Metal Filament Formation," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 231–235, Jan. 2011.
- [125] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, and S. Kawata, "Metallized tip amplification of near-field Raman scattering," *Opt. Commun.*, vol. 183, no. 1–4, pp. 333–336, Sep. 2000.
- [126] E. Bailo and V. Deckert, "Tip-enhanced Raman scattering," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 5, pp. 921–930, Apr. 2008.
- [127] D. W. Mackowski, "Exact solution for the scattering and absorption properties of sphere clusters on a plane surface," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 109, no. 5, pp. 770–788, Mar. 2008.
- [128] A. Egel and U. Lemmer, "Dipole emission in stratified media with multiple spherical scatterers: Enhanced outcoupling from OLEDs," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 148, pp. 165–176, Nov. 2014.